

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

(CENTRE D'ORSAY)

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

PAR

Gérard FREJAVILLE

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude de la structure et de la réactivité des Cétones,
par utilisation de la substitution deutériée des hydrogènes α -cétoniques

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 17 février 1966 devant la Commission d'examen

M^{elle} JOSIEN Président

MM. JULLIEN
FETIZON
ROTH

} Examineurs

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

(CENTRE D'ORSAY)

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

PAR

Gérard FREJAVILLE

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude de la structure et de la réactivité des Cétones,
par utilisation de la substitution deutériée des hydrogènes α -cétoniques

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 17 février 1966 devant la Commission d'examen

M^{elle} JOSIEN Président

MM. JULLIEN
FETIZON
ROTH

} Examineurs

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen ... M. ZAMANSKY

MM.	BRELOT	T Analyse supérieure	Mlle	MAGAT	T Physico chimie des radioéléments
	PRENANT	T Anatomie et histologie comparée		QUINTIN	T Electrochimie
	GRASSE	T Evolution des êtres organisés		MONOD	T Chimie du métabolisme
	PREVOST	T Chimie Organique		BENOIT	T Physio. animale (Orsay)
	WYART	T Minéralo & Cristal		DE POSSSEL	T Analyse numérique
	TEISSIER	T Zoologie		CHARLOT	T Chimie analytique
	MANGENOT	T Biologie végé. (Orsay)		LEMESE	T Ecologie végétale (Orsay)
	AUGER	T Physique quantique et relativité		GUERIN	T Chimie MPC (Orsay)
	MONNIER	T Physiologie générale		CHATELET	T Chimie PCB
	PIVETEAU	T Paléontologie		JEAN	T Physio. nucléaire (Orsay)
	ROCARD	T Physique ENS		MATTLER	T Physique SPCN
	CARTAN	T Mathématiques ENS		BERGERARD	T Zoologie (Orsay)
	LAFITTE N.	T Chimie générale		BERTIN	T Electronique (Orsay)
Mlle	COULOMB	T Physique du globe		BOUSSIÈRES	T Radiochimie
	COUSIN	T Biologie animale SPCN	Mme	COUTURE	T Thermo. et méca. physique
	CHRETIEN	T Chimie minérale		ELLENBERGER	T Géologie des grandes régions du globe (Orsay)
	BOCQUET	T Zoologie		FRANC	T Biologie animale PCB
	KASTLER	T Physique ENS		SCHNELL	T Botanique tropicale
	FRHUSSI	T Génétique		STLKOWSKI	T Physiologie végétale
	RIVIERE	T Géologie SPCN & Sédiment (Orsay)		ACHER	T Chimie biologique
	GAUTHERET	T Biologie végétale PCB		BAUDON	T Biologie animale PCB
	LUCAS R.	T Mécanique des fluides		BEAUMONT	T Biologie animale SPCN
	TOHMAS A.	T Biologie cellulaire		BLAMONT	T Géophysique ionosphère
	ARNULF	T Optique appliquée		BOUREAU	T Botanique
	MORAND	T Physique enseignement		CURIE D.	T Physique MGP
	SOLEILLET	T Physique PCB		DURAND DELGA	T Géologie
	FORTIER	T Mécanique exp. des fluides		FREON	T Chimie organique (Orsay)
	GRACH	T Zoologie		HELLER	T Physiologie végétale
	QUENEY	T Météo & Dynamique atmos.		TORTAT	T Calcul des probabilités
	GALLIEN	T Embryologie		CAILLEUX	T Géologie SPCN
	EICHORN	T Botanique		MAGNAN	T Physique électricité
	DE CUGNAC	T Biologie végétale SPCN		DAUDEL	T Mécanique ondulatoire appl. à la Chimie Théor. & à la Phys. Nucléaire
Mlle	CAUCHOIS	T Chimie physique	Mlle	FOURCROY	T Biologie végétale SPCN
	THELLIER	T Physique du globe	Mme	CHOUET BRUHAT	T Mécanique analytique et méca. céleste
	L'HERITIER	T Biologie générale Orsay	Mlle	VEIL	T Physiologie générale
	GRIVET	T Radioélectricité Orsay		LWOPF	T Microbiologie
	PONCIN	T Mécanique générale		SIESTRUNK	T Méca. phys. & expérimentale
	DU BREIL	T Arith. & Théorie des nombres		LACOMBE	T Métallurgie des métaux nucléaires (Orsay)
	QUELET	T Chimie organique		BROCHARD	T Physique PCB (Orsay)
	GAGNIARD	T Géophysique appliquée		CABANNES	T Mécanique générale
	CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire		LESIEUR	T Math. I (Orsay)
	CUVILLIER	T Microphysiologie		MAZET	T Méca. générale (Orsay)
	JUNG	T Géologie		CAIRE	T Géographie physique et géo. dynamique
	TRILLAT	T Microscopie et diffraction électro.		COMOLET	T Méca. des fluides
	WIEMANN	T Chimie organ. & struc.		CORABOEUF	T Radiobiologie animale (Orsay)
	JACQUINOT	T Spectroscopie et Physique céleste (Orsay)		DELLOUE	T Physique de l'atmosphère
	VASSY	T Physique de l'atmosphère		GORENFLOT	T Botanique II (Orsay)
	DESTOUCHES	T Théorie physique		HOULLON	T Biologie animale PCB
	AMIEL	T Chimie générale		JULIEN J.	T Chimie SPCN (Orsay)
	HOCART	T Minéralo. & Cristal		MALGRANGE	T Technique Math. de la physique (Orsay)
	MATHIEU J. P.	T Physique optique		OLIVIER	T Antropologie
	COUTEAUX	T Cytologie		NOZIERAN	T Botanique II (Orsay)
	MAY	T Zoologie		BLANC-LAPIERRE	T Physique ENS (Orsay)
	CHOUQUET	T Théorie des fonctions et topologie		CHEVAUGEON	T Botanique (Orsay)
	FELDMANN	T Biologie végétale marine		KAHANE	T Mathématiques (Orsay)
	GUINIER	T Physique des solides (Orsay)		SAMUEL	T Mathématiques ENS féminines
	JOST	T Physiologie comparée		KOURGANOFF	T Astronomie (Orsay)
	FORTET	T Calcul des probabilités et Phys. Mathém.		THIRY	T Méca. céleste
	SCHWARTZ	T Calcul diff. & intégral		ABELES	T Physique SPCN
	CHOUARD	T Physiologie végétale		AMAT	T Physique PCB
	MALAVARD	T Aviation (Tech. Aéron.)		AUBON	T Géologie
	NORMANT	T Synthèse organique	Mme	BENOIT-GUEUTAL	T Physique nucléaire et radioactivité (Orsay)
	BENARD	T Chimie minérale		BOUGIS	T Biologie marine Villefranche/mer
	BUVAT	T Botanique ENS		BRUHAT	T Math. MPC
	DUGUE	T Statistique mathématiques		BRUNN	T Géologie historique (Orsay)
	SOULAIAC	T Psychophysiology		CHABBAL	T Physique MGP (Orsay)
	ULRICH	T Physiologie Vég. Appl.		DEHUEVELS	T Math. propé.
	MARECHAL	T Optique théor. & appl.		D'ESPAGNAT	T Physique théorique (Orsay)
	KIRRMANN	T Théories chimiques		FURON	T Géologie SPCN
	CHADEPAUD	T Botanique	Mme	GANS	T Génétique
Mlle	LE BRETON	T Physiol. de la nutrition		GENEVES	T Biologie végétale PCB
	LELONG	T Application de l'analyse à la géométrie		GUILBERT	T Physique CSU Orléans
	DEVILLERS	T Anatomie & Histo. compar.		HUPE	T Pétrographie
	ERHESMANN	T Topologie algébrique		HOLLANDE	T Biologie générale
	FRANCON	T Physique SPCN		LIONS	T Analyse numérique
	GLANGEAUD	T Géographie phys. & géol.		MAITTE	T Chimie PCB
	GODEMENT	T Mathématiques MGP		MEYER	T Physique propédeutique
	PISOT	T Technique math. de la phys.		PANGEL	T Biologie générale
	ROCH	T Géologie		RAVIER	T Pétrographie
	SCHATZMANN	T Astrophysique		ROSEAU	T Méca. théorique des fluides
	TERMIER	T Géologie générale		ROUBINE	T Electronique
	ZAMANSKY	T Mathématiques générales		SILBER	T Chimie PCB
	LENNUIER	T Physique MGP		UEBERSFELD	T Electronique
	RIZET	T Génétique Orsay		YVON	T Théories physiques
	ROUTIER	T Géologie appliquée		HERVE	T Mathématiques
Mme	TONNELAT	T Physique théorique		NERON	T Math. MPC (Orsay)
	DIKMER	T Mathématiques MPC	Mme	FECKER WIMEL	T Astrophysique
	SOUCHAY	T Chimie générale		BALKANSKY	T Physique MPC
	AKRAIN	T Electrochimie générale		LE CORRE	T Electricité
	BRUSSET	T Chimie systématique		DELICROIX	T Physique théorique (Orsay)
Mlle	LEVY M.	T Physique théorique des hautes énergies (Orsay)		GOURDIN	T Physique théorique des hautes énergies (Orsay)
	CHAIX	T Chimie biologique		LEHMANN	T Phys. Exp. des hautes énergies
Mme	HUREL PY	T Biologie végétale PCB		NATAF	T Physique nucléaire et radioactivité (Orsay)
	PANNETIER	T Chimie générale		ECHALIER	T Biologie animale PCB
	BRUN	T Mécanique des fluides I		BARRAUD	T Physiologie cellulaire
Mme	LEDERER	T Chimie biologique (Orsay)		LIORÉ	T Biologie végétale (Orsay)
	DUBREIL	T Mathématiques (Agrég.)		DARS	T Géologie structurale et Géologie appliquée
Mme	LELONG	T Mathématiques II ENS		CAMEFORT	T Botanique (agrégation)
	BELLAI	T Géologie SPCN		VICHNEVSKY	T Mécanique industrielle
	COTTE	T Physique électricité		BLAGUIERE	T Electronique (Orsay)
	DUBOIS J. E.	T Chimie organique		ARNOUS	T Physique théorique
	LAMOTTE	T Zoologie ENS		TATIBOUET	T Chimie (CSU Orléans)
	MICHEL A.	T Chimie minérale Orsay		MALLIAVIN	T Mathématiques propé. (Orsay)
	OLMER	T Energétique générale		GAUDEMAR	T Chimie propé.
	ROUAULT	T Electricité (Orsay)		PEREZ Y JORBA	T Physique Exp. des hautes énergies (Orsay)
	GAUTHIER	T Mécanique appliquée		DAVID	T Chimie (agrégation Orsay)
	BARCHWITZ	T Chimie physique		BROUSSE	T Mécanique théorique
	BROSSEL	T Physique atomique		ROSCHE	T Astronomie
	BUSER	T Physiologie comparée		GUY	T Physique expérimentale
	CAMUS	T Physiologie végétale		LAZARD	T Math. MPC
	CASTAING	T Physique II Thermo (Orsay)		MOREL P.	T Physique MPC
	CURIEN	T Minéralo & cristal		ARSAC	T Programmation
	MOYSE	T Physiologie végétale (Orsay)		LEFEVRE	T Chimie MPC
Mme	CHARNAUX-	T Evolution des êtres organisés		CHAPEVILLE	T Biochimie
	COTTON	T Zoologie		BENOIT	T Physique CPEM
	POSSOMPES	T Chimie quantique		RIO	T Chimie CPEM
	PULLMANN	T Physique Nucl. & radioactivité (Orsay)		JAUZEIN	T Géologie ENS
	TEILLAC	T Biol. Physico-chim. (Orsay)		PREVOST G.	T BV CPEM
	TONNELAT	T Econométrie		FAVARD P.	T BA CPEM
	VILLE	T Chimie PCB		VILKAS	T Chimie CPEM
	WILLEMART	T Chimie (Orsay)	Mlle	FICINI	T Chimie CPEM
	DODE	T Recherches physiques		LBQUEUX	T Astronomie
	FREYMANN	T Biologie végétale SPCN (Orsay)		COHEN TANNODJI	T Physique MPC
	GUINOCHE	T Chimie minérale	Mme	TAVERNIER	T Physique CPEM
	ROLLET	T Chimie SPCN		ROIZEN	T Physique CPEM
Mlle	JOSIEN	T Géométrie algéb. et théorie des groupes		DURAND M.	T BA SPCN
	CHEVALLEY	T Electronique Orsay		PASCAUD	T Physiologie
	ARNOULT	T Physique I (Orsay)	Mme	PETIT	T BA CPEM
	CHAPPELLE	T Mathématiques I (Orsay)		BROUSSE	T Géologie (Orsay)
	DELANGE	T Mathématiques générales (Orsay)		CAGNIAC	T Physique agrégation (Orsay)
	DENY	T Mécanique théorique des fluides		LEBERRE	T Zoologie (Orsay)
	GERMAIN	T Géologie		SCHAEFFER	T Microbiologie (Orsay)
	LUCAS	T Chimie physique		DE GENNES	T Physique des solides (Orsay)
	ALLARD	T Physique des particules fondamentales (Orsay)		RIOU	T Physique nucléaires exp. (Orsay)
	BERTHELOT	T Météor. et physique de l'atmosphère		CLAUSER	T Chimie biologique (Orsay)
Mme	RICARD	T Psycho-physio.		CHVALIER	T Physiologie animale (Orsay)
	ALBE FESSARD	T Physique des solides (Orsay)		JANCOVICI	T Physique atomique (Orsay)
	FRIEDEL	T Etudes des molécules complexes		FALK-VAIRANT	T Physique nucléaire (Orsay)
	JULIA M.	T Biologie animale SPCN (Orsay)		FETIZON	T Chimie propé. (Orsay)
	LENDER			CERF	T Mathématiques (Orsay)

Secrétaire général ... R. POULAIN

Ce travail a été réalisé dans le laboratoire de Chimie Structurale Organique (Professeur J. JULLIEN) de la Faculté des Sciences d'Orsay.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur J. JULLIEN de m'avoir accepté dans son laboratoire, de m'avoir, tout d'abord, défini un sujet de travail qu'il a, ensuite constamment suivi, avec efficacité et bienveillance. Je tiens à le remercier vivement de m'avoir appris à faire systématiquement le tour d'une question et à analyser de façon critique et constructive aussi bien mes résultats expérimentaux que ceux de la littérature.

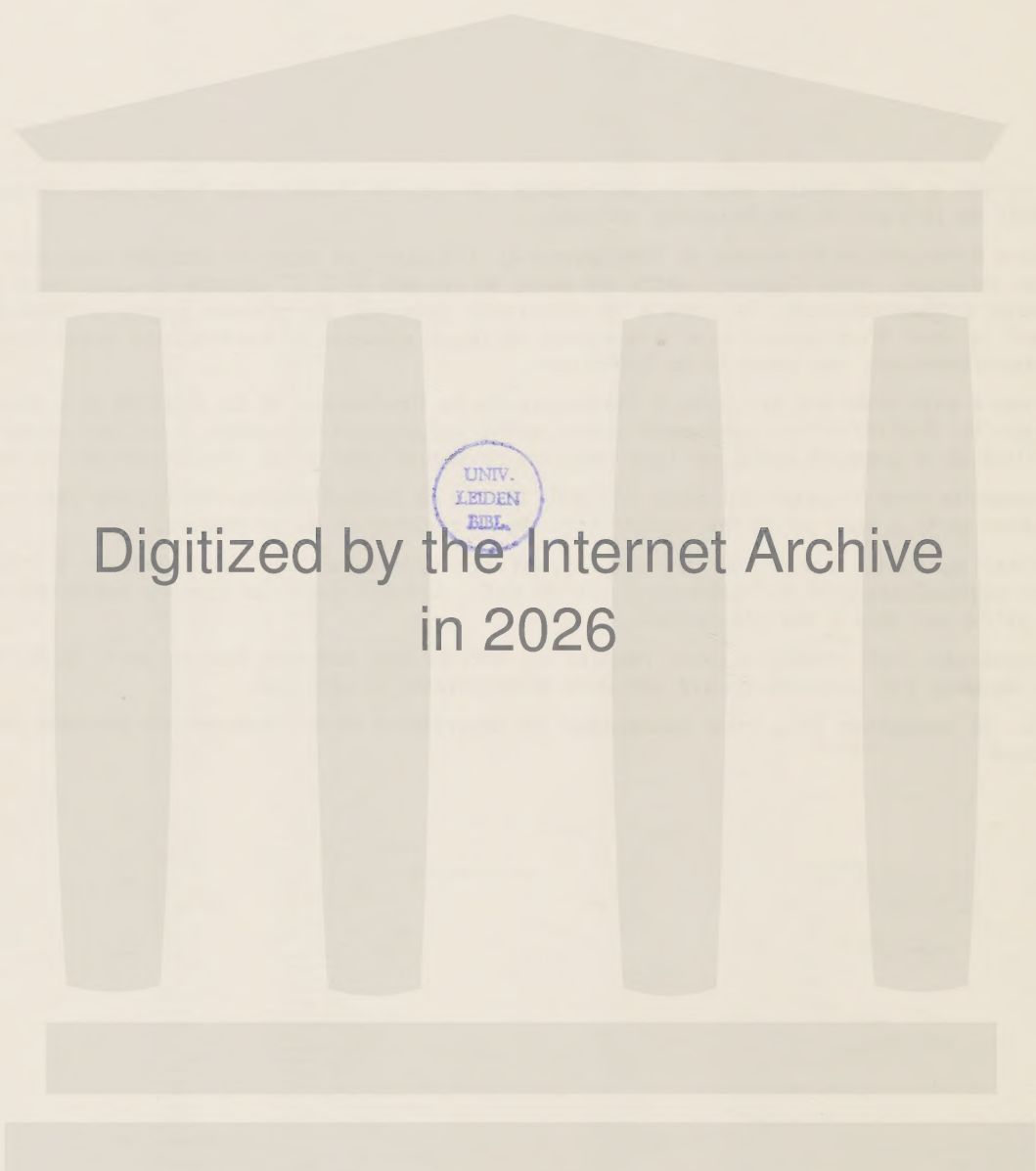
Je tiens à exprimer ma gratitude à Mademoiselle le Professeur M.L. JOSIEN et à Monsieur le Professeur M. FETIZON non seulement parce qu'ils ont accepté de siéger à ce jury mais aussi pour les critiques et conseils qu'ils ont bien voulu me prodiguer lors de la réalisation de ce travail.

Je remercie très vivement Monsieur SALEM, Maître de Recherches au CNRS pour les conseils et suggestions qu'il a bien voulu me donner lors de la réalisation de ce travail.

Il m'est agréable d'exprimer aujourd'hui ma reconnaissance au Commissariat à l'Energie Atomique et particulièrement à Messieurs E. ROTH et G. DIRIAN pour les moyens matériels indispensables qu'ils ont mis à ma disposition.

Je remercie très vivement toute l'équipe du Service des Isotopes Stables du C.E.N. Saclay auprès de laquelle j'ai toujours trouvé une aide bienveillante et amicale.

Enfin, je remercie tous mes camarades de laboratoire pour l'atmosphère amicale dont ils m'ont entouré.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549020_0029

INTRODUCTION

Notre contribution à l'étude des cétones porte à la fois sur un aspect de la structure de celles-ci et sur une partie de leur réactivité.

Une connaissance satisfaisante de la structure des cétones suppose l'adoption d'un certain modèle géométrique, mécanique et électrique de ces molécules ; celui-ci peut se dégager à partir de résultats expérimentaux dus à l'emploi de méthodes physiques : diffraction électronique [85, 18, 27] et de rayons X [17, 20], spectroscopie infrarouge et raman [43, 84, 98] de microonde [29, 47, 56, 65, 66, 76, 77, 78, 79, 86, 99, 80, 100](*) de résonance magnétique nucléaire [101, 102, 103, 104, 105], mesure des constantes diélectriques et de moments dipolaires [58], de mesures thermodynamiques [12, 26, 28, 57, 64] etc... L'analyse de ces résultats a permis de déterminer beaucoup de facteurs structuraux avec une grande précision. Un des mieux connus est par exemple la répartition des charges positives et négatives sur le carbone et l'oxygène du carbonyle conduisant à l'adoption très classique d'un moment de liaison très peu dépendant du reste de la structure. Un des facteurs les plus mal connus pour les cétones est la valeur de la barrière de potentiel déterminant la rotation ou la pseudo-rotation autour de la liaison carbone-carbone, entre le carbonyle et le carbone en α de celui-ci. Par opposition la valeur de cette barrière est bien connue pour un certain nombre de composés à carbones tétracoordonnés [126]. Pour les cétones nos connaissances incertaines de ce facteur rendent l'analyse conformationnelle de la structure des cétones particulièrement intéressante en raison des renseignements qui peuvent en résulter.

On peut penser apporter des éléments nouveaux dans ce problème d'analyse conformationnelle en étudiant les fréquences infrarouges d'un substituant en α du carbonyle méthode qui donne d'excellents résultats pour l'analyse conformationnelle des halogénures d'alcoyle [16, 129]. Dans cette voie il y a lieu évidemment de rechercher un substituant aussi généralement utilisable que possible et donnant des signaux dans une zone de fréquence apparemment peu encombrée ; ce sont essentiellement ces deux conditions qui nous ont amené à choisir le deutérium et à étudier les spectres infrarouges d'une série de cétones monodeutériées dans la région 2100-2200 cm^{-1} .

Sur le plan de la réactivité les cétones possèdent deux centres importants : le groupement carbonyle ($\text{C}^{\delta+}=\text{O}^{\delta-}$) et les carbones α cétoniques (qui portent des hydrogènes protonisables). Si l'on connaît depuis très longtemps qualitativement ces deux propriétés fondamentales des cétones, il a fallu attendre 1959 pour avoir des résultats quantitatifs systématiques sur la réactivité du carbonyle(**) [59, 60, 61, 74, 53, 97] et sur la mobilité des hydrogènes α cétoniques (***) [63, 75, 82, 83, 96]. Mais certains aspects du problème sont restés obscurs en particulier R.B. LOTFILED [35] a étudié en marquant au C_{13} le carbone du carbonyle et le carbone en α de celui-ci le mécanisme de la réaction de FAWORSKII (qui est un des problèmes "type" de la réactivité des hydrogènes α cétoniques) et a conclu que la formation de l'ester de régression impliquait le passage par un intermédiaire cyclopropanique. Ce mécanisme suppose que parmi les hydrogènes α cétoniques celui qui a la plus faible réactivité est celui porté par le carbone chloré. Or l'examen des résultats disponibles [96] nous amène à constater que l'hydrogène porté par le carbone chloré doit être plus

(*) Les onze premières références sont des travaux théoriques sur la spectrométrie de microonde les deux dernières des revues renfermant les résultats expérimentaux.

(**) Résultats antérieurs passés en revue dans [62].

(***) Les travaux antérieurs [1, 9, 24, 48] à cette date donnent des résultats quantitatifs portant sur une série de cétones limitée, et, la plupart des travaux avaient pour but l'établissement des mécanismes.

réactif que les autres hydrogènes α cétoniques (ces auteurs donnent un facteur 24 pour la diéthylcétone). Ce sont ces résultats apparemment incompatibles et l'absence de mécanisme satisfaisant pour la formation des produits neutres (50 % des produits récupérés) qui ont motivé l'étude que nous présentons.

Pour réaliser les investigations que nous venons d'annoncer nous avons été amenés à mettre au point une méthode de monodeutération des cétones qui a nécessité la résolution d'un certain nombre de problèmes annexes : détermination du taux de deutérium des acétone deutériées par spectrométrie infrarouge, étude de l'évolution des mélanges acétone hexadeutériée-acétone, préparation de l'acétone hexadeutériée qui est devenue la matière première de nombreuses synthèses de ce travail. La résolution de ces différents problèmes correspond à un apport dans le domaine de la synthèse et de l'analytique.

Nous allons donc dans le chapitre I exposer la résolution des problèmes de synthèse et d'analyse qu'a nécessités la mise au point d'une méthode de monodeutération des cétones. Dans le chapitre II nous présenterons et discuterons en termes d'analyse conformationnelle les spectres infrarouges (dans la région 2100-2200 cm^{-1}) d'une série de cétones monodeutériées. Dans le chapitre III nous discuterons de manière détaillée la réactivité des différents hydrogènes α cétoniques de la chloro-2-cyclohexanone et donnerons une description fine des mécanismes les plus satisfaisants qui expliquent à la fois la formation des produits "acides" et "neutres" dans la réaction de FAWORSKII. Enfin dans l'appendice technique nous décrirons une méthode nouvelle de deutération en continu qui nous a permis d'obtenir l'acétone hexadeutériée et d'autres composés deutériés.

CHAPITRE I

SUR UNE TECHNIQUE DE DEUTÉRATION PARTIELLE DES CÉTONES LA DÉTERMINATION DU TAUX DE DEUTÉRIUM ET L'ÉQUILIBRATION DES ACÉTONES DEUTÉRIÉES

Pour améliorer la préparation de l'acétone hexadeutériée (voir appendice, page 53) qui est devenue la matière première de nombreuses synthèses de ce travail nous avons été amené à étudier quantitativement la réaction d'échange entre l'eau lourde et l'acétone ; c'est à cette fin que nous avons mis au point la détermination du taux de deutérium par spectroscopie infrarouge dans les acétones deutériées. Nous nous plaçons ici à un point de vue purement analytique et considérons dans cette optique que la spectrométrie infrarouge n'est qu'un moyen simple et pratique répondant à nos exigences pour la détermination du taux de deutérium des acétones deutériées.

SUR LE DOSAGE DU DEUTERIUM DANS LES ACETONES DEUTERIEES

Pour déterminer le taux de deutérium dans les acétones deutériées nous avons quatre techniques à notre disposition :

1/ Le gradient de densité : décrite par C. AFINSEN [19] cette technique ne permet de doser que des eaux dont le taux de deutérium est compris entre 0 et 12 %. On est donc obligé de diluer(*) le produit deutérié par le produit hydrogéné avant la combustion. Cette dilution est rendue délicate dans notre cas par la grande volatilité de l'acétone et nous n'avons pu réaliser de bonnes dilutions dans des délais acceptables qu'avec des quantités d'acétone deutériée de l'ordre du gramme. L'utilisation de cette méthode de dosage nous amenait à partir de quantités d'acétone et d'eau lourde prohibitives ; avec des quantités acceptables nous ne pouvions espérer que des résultats extrapolés et très imprécis.

2/ La picnométrie est une méthode de dosage du deutérium dans les produits organiques liquides qui a été largement utilisée [3, 73]. Pour avoir une bonne précision avec cette méthode il faut opérer avec des quantités d'acétone de l'ordre de cinq à six grammes. Pour les raisons invoquées précédemment nous n'avons pu utiliser cette technique.

3/ La spectrométrie de masse est une méthode qui ne donne pas un résultat direct en taux de deutérium et qui nécessite un dépouillement relativement long dans le cas des acétones deutériées (voir partie expérimentale).

4/ La spectroscopie infrarouge a été utilisée pour doser le deutérium dans le chloroforme deutérié [93] et dans les benzènes deutériés [128] et donne d'excellents résultats quant aux dosages d'eau lourde [94]. C'est cette méthode qui a retenu notre attention et que nous avons adaptée à la détermination du taux de deutérium des acétones deutériées.

Le principe du dosage est le suivant : on enregistre le spectre infrarouge d'échantillons d'acétones deutériées dont le taux de deutérium est connu et l'on mesure sur ces spectres le rapport des densités optiques des maxima d'absorption attribués aux vibrations C-H et C-D. En portant ce rapport en fonction du taux de deutérium dans l'échantillon on obtient une courbe d'étalonnage.

(*) Une autre technique qui peut être envisagée est la dilution des eaux de combustion par l'eau légère ce qui ne peut être réalisé qu'en prenant de très minutieuses et délicates précautions (pour éviter le détritragé de l'eau de combustion qui est alors très riche en deutérium). Les analyses sont toujours très longues et donnent des résultats avec une précision faible que l'on peut difficilement chiffrer.

Nous avons deux méthodes à notre disposition pour préparer ces échantillons, soit par dilution d'acétone à fort taux de deutérium par de l'acétone hydrogénée, soit par échange de l'acétone avec l'eau lourde en présence de catalyseur. Les spectres d'échantillons à même taux de deutérium, préparés par ces deux méthodes, ne doivent pas être à priori identiques ; en effet on peut admettre en première approximation (c'est-à-dire en négligeant les effets isotopiques) que, et à l'équilibre, dans la réaction d'échange entre l'eau lourde et l'acétone, les atomes de deutérium se répartissent statistiquement. Sur ces bases pour deux échantillons de taux en deutérium 50 % ($D/H = 1$) préparés l'un par dilution d'acétone hexadeutériée et l'autre par échange nous aurons les différentes espèces indiquées ci-dessous :

Echange : C_3H_6O (1,56 %), C_3H_5DO (9,56 %), $C_3H_4D_2O$ (23,4 %), $C_3H_3D_3O$ (31,2 %), $C_3H_2D_4O$ (23,4 %), C_3HD_5O (9,56 %), C_3D_6O (1,56 %)

Dilution : C_3H_6O (# 50 %), C_3D_6O (# 50 %)

La non similitude des spectres est prévisible à partir de la non identité des espèces présentes.

Les échantillons ont été préparés par échange de l'acétone avec l'eau lourde en présence de soude deutériée ou d'acide sulfurique deutérié et leur taux de deutérium déterminé par picnométrie. On enregistre ensuite les spectres infrarouges de ces divers échantillons(*) (trois de ces spectres sont représentés sur le schéma 1 page 8), on mesure sur ces spectres le rapport des densités optiques des maxima d'absorption attribués aux vibrations C-H et C-D ; en portant ce rapport en fonction du taux de deutérium nous avons pu obtenir la courbe d'étalonnage figurée page 9.

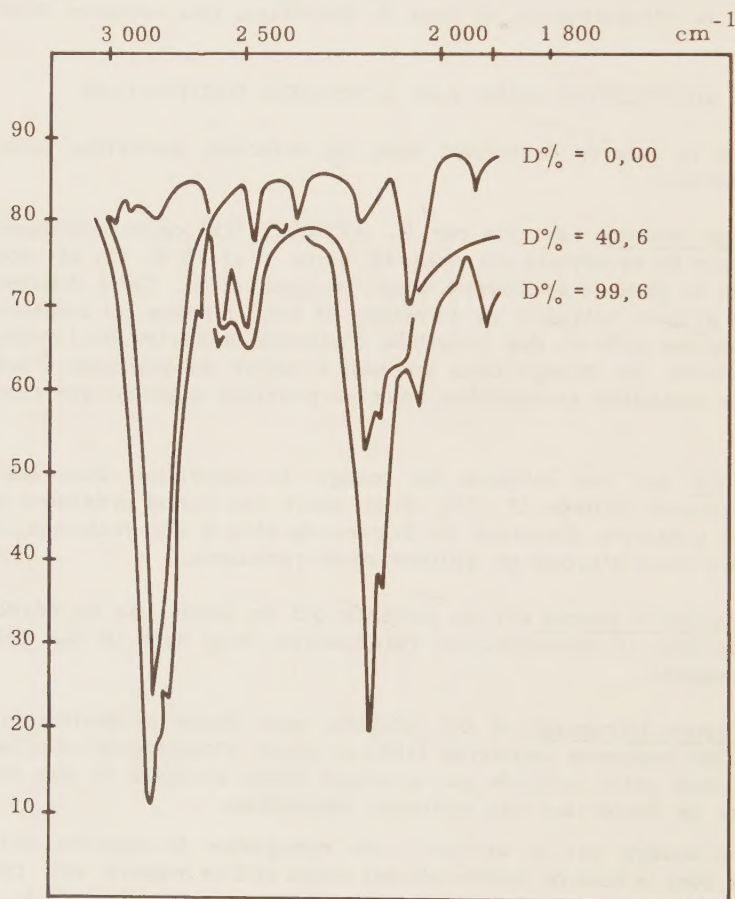


Schéma I : Massifs d'absorption infrarouge dans la zone de fréquence 1800-3000 cm^{-1} de mélanges d'acétone deutériées à des taux différents de deutérium après équilibration.

(*) Epaisseur de cuve $e = 0,05$ mm ; voir partie expérimentale p. 16 le rôle de cette épaisseur sur le dosage.

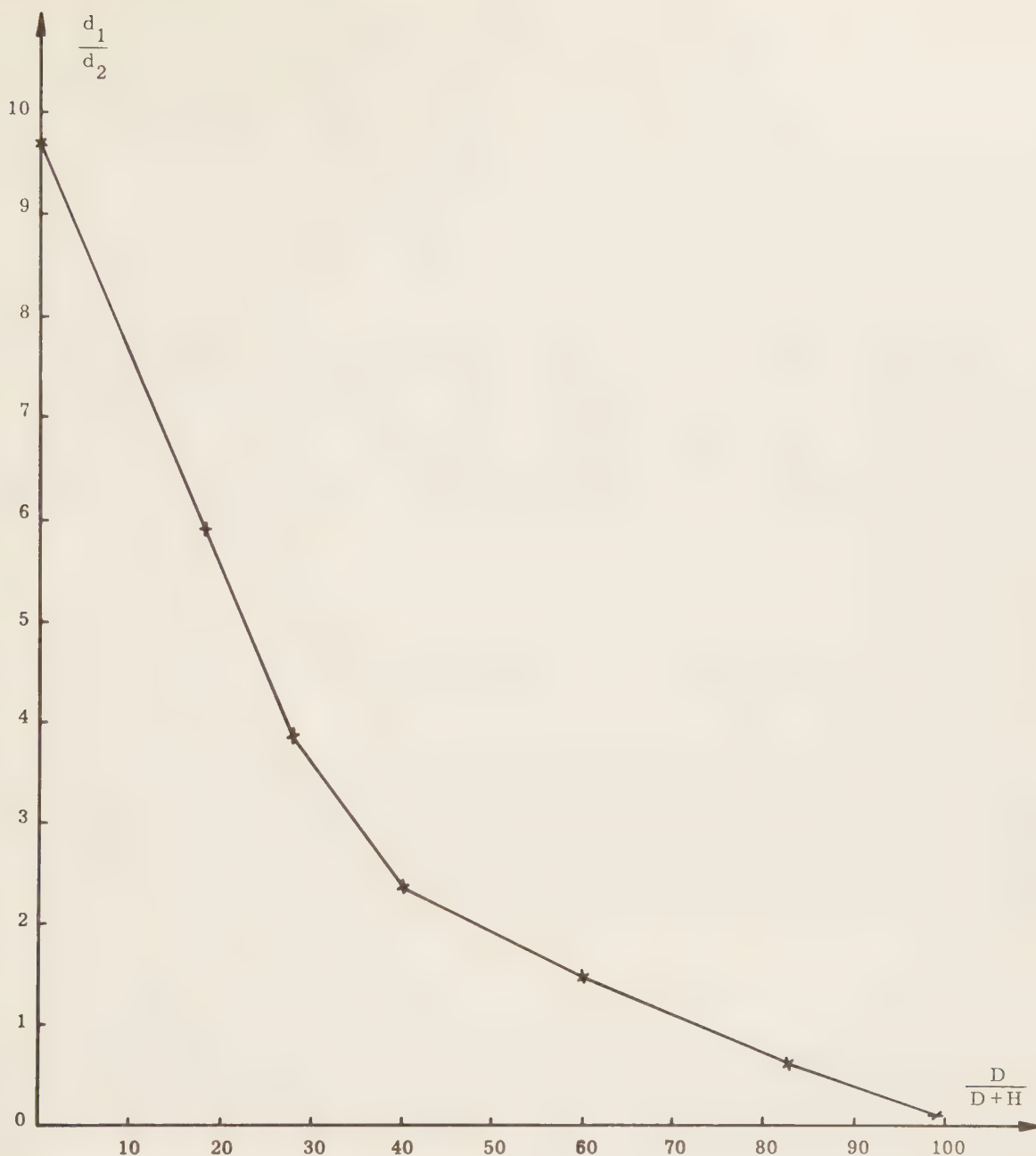


Schéma II : Courbe d'étalonnage pour la détermination du taux de deutérium des acétones deutériées par spectroscopie infrarouge.

Malgré sa précision réduite cette méthode de dosage nous convenait parfaitement car elle donnait un résultat direct, était très rapide et utilisait peu de produit (# 100 mg).

A la vue de la courbe d'étalonnage nous ne pouvons espérer avoir la même précision pour les différents taux de deutérium. Nous avons donc réalisé plusieurs dosages (c'est-à-dire plusieurs remplissages^(*) de divers échantillons à différents taux de deutérium ; ce sont ces résultats, où d_1/d_2 représente le rapport des densités optiques des maxima d'absorption des vibrations C--H et C--D, que nous avons consignés ci-dessous :

(*) En effet l'épaisseur de $e = 0,05$ mm, assurée par des cales minces ne peut être garantie d'un remplissage à l'autre à plus de 1 à 12 %, son incidence sur le rapport des d_i est beaucoup plus faible, mais reste appréciable et difficile à "encadrer". (Par exemple pour cinq remplissages successifs pour D % # 40 % d_1 varie de 0,638 à 0,717 et d_2 de 0,283 à 0,323 alors que d_1/d_2 varie de 2,26 à 2,22.

$d_1/d_2 = 0,190$	0,187	0,185	0,182	0,180
D % = 50 %	50,1 %	50,4 %	51 %	51,2 %
$d_1/d_2 = 0,754$	0,717	0,717		
D % = 80 %	81 %	81 %		
$d_1/d_2 = 0,1323$	0,1284	0,1275		
D % = 99,5 %	99,5 %	99,5 %		

Nous ne pensons pas pouvoir utiliser l'écart moyen de la moyenne [10] (notre nombre de valeurs étant insuffisant) pour chiffrer la précision de notre méthode de dosage ; mais à la vue de ce tableau nous pouvons la chiffrer raisonnablement à ± 2 % sur le taux en deutérium dans la zone de 50 à 100 % de deutérium (la précision devant s'élever vers les forts taux en deutérium et par contre être plus réduite pour les faibles taux en deutérium).

Pour mieux évaluer la précision de notre méthode de dosage nous avons réalisé le dosage par spectroscopie infrarouge (IR) et par spectrométrie de masse (SM) de certains échantillons. Ce sont ces résultats qui sont consignés ci-dessous :

I.R. : 23 %	30,5 %	39 %	39,2 %	42,5 %	47,5 %	70 %	91 %
S.M. : 21,6 %	29,6 %	38,9 %	38,5 %	43,3 %	47,8 %	71,4 %	91,9 %

La lecture de ce tableau indique donc un bon accord (± 2 %) entre la spectroscopie infrarouge et la spectrométrie de masse pour des taux de deutérium allant de 40 à 100 % ; cet accord étant moins bon (± 7 %) pour les faibles taux de deutérium.

En résumé pour la détermination du taux de deutérium des acétones deutériées la spectrométrie de masse est une méthode très précise mais d'un maniement lourd. La méthode de dosage infrarouge décrite précédemment bien que moins précise que la précédente est plus rapide car elle donne un résultat direct. Enfin la picnométrie doit être considérée comme une méthode de dosage extrêmement précise : dans la mise au point du dosage infrarouge la spectroscopie infrarouge n'a été que son intermédiaire, diminuant la précision, mais diminuant aussi considérablement le temps de réalisation du dosage et permettant celui-ci avec des quantités bien moindre de produit (100 mg contre # 6 g).

ETUDE DE L'EVOLUTION DES MELANGES ACETONE HEXADEUTERIEE-ACETONE

Nous avons signalé dans la première partie de ce chapitre que les spectres infrarouges d'échantillons à même taux de deutérium préparés par échange ou par dilution n'étaient pas identiques et nous avons immédiatement justifié cette différence par l'existence possible de sept acétones deutériées et hydrogénées en équilibre. Afin de préciser ce problème nous avons fait évoluer les échantillons préparés par dilution et c'est cette évolution que nous avons suivie par spectroscopie infrarouge et spectrométrie de masse.

1/ Etude par spectroscopie infrarouge

Nous avons tout d'abord porté à reflux un mélange en proportions exactement connues d'acétone et d'acétone hexadeutériée : nous prélevons (par l'intermédiaire d'une seringue) 100 mg du mélange et nous enregistrons le spectre dans les mêmes conditions que celles utilisées pour la détermination du taux de deutérium par spectroscopie infrarouge dans les acétones deutériées. Après deux heures de reflux des réactifs purs on n'observe pas de modifications notables du spectre initial.

Dans les mêmes conditions mais en présence d'alumine, on observe des modifications rapides jusqu'à un moment (# 120 mn) après lequel le spectre ne se modifie plus (c'est cette évolution de spectres que nous avons schématisée page 11). Le rapport des densités optiques des maxima d'absorption des vibrations C--H et C--D sur le spectre final est le même (aux erreurs de mesure près) que celui qui est prévisible à l'aide de la courbe d'étalonnage. La spectroscopie infrarouge nous permet de suivre l'évolution globale du phénomène mais pas l'évolution des différentes espèces présentes dans le mélange ; c'est pour cela que nous avons suivi cette évolution par spectrométrie de masse.

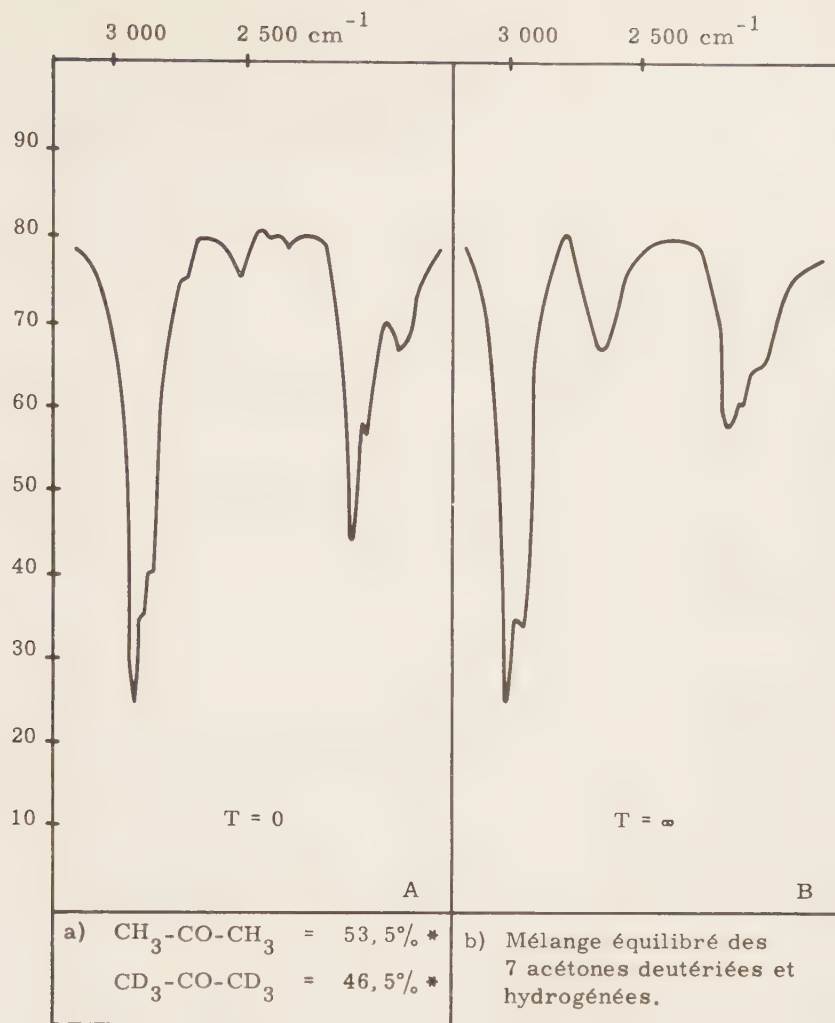


Schéma III : Massifs d'absorption infrarouge associés aux vibrations C-H et C-D d'acétones à 44,2 % de deutérium. **

2/ Etude par spectrométrie de masse

L'étude est réalisée de la même façon ; on porte à reflux un mélange en proportions exactement connues, dans le cas étudié ici $\text{H/D} = 0,939$, d'acétone et d'acétone hexadeutériée en présence d'alumine ; on prélève (par l'intermédiaire d'une seringue) 1 μl du mélange à intervalles de temps réguliers et le spectre de masse est enregistré. Nous avons schématisé quelques-uns de ces spectres page 12 .

Après dépouillement il est possible de réaliser le schéma V qui représente les variations de concentrations des différentes espèces présentes dans le milieu en fonction du temps.

Nous avons d'autre part calculé, dans cet exemple précis où $\text{D/H} = 0,939$, la répartition statistique (Stat) pour la comparer à celle du mélange (Obs) quand il n'y a plus d'évolution ; ce sont ces chiffres qui sont rapportés ci-dessous :

$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	$\text{C}_3\text{H}_5\text{DO}$	$\text{C}_3\text{H}_4\text{D}_2\text{O}$	$\text{C}_3\text{H}_3\text{D}_3\text{O}$	$\text{C}_3\text{H}_2\text{D}_4\text{O}$	$\text{C}_3\text{HD}_5\text{O}$	$\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$
Stat : 2,13 %	11,49 %	25,75 %	30,75 %	20,60 %	7,40 %	1,10 %
Obs : 2,36 %	11,68 %	25,72 %	30,68 %	20,69 %	7,62 %	1,23 %

La lecture de ce tableau indique clairement que la répartition du deutérium est sensiblement "statistique" dans un échantillon d'acétones deutériées équilibrées.

* - - - en poids d'acétones.

** en $\text{D/D} + \text{H}$.

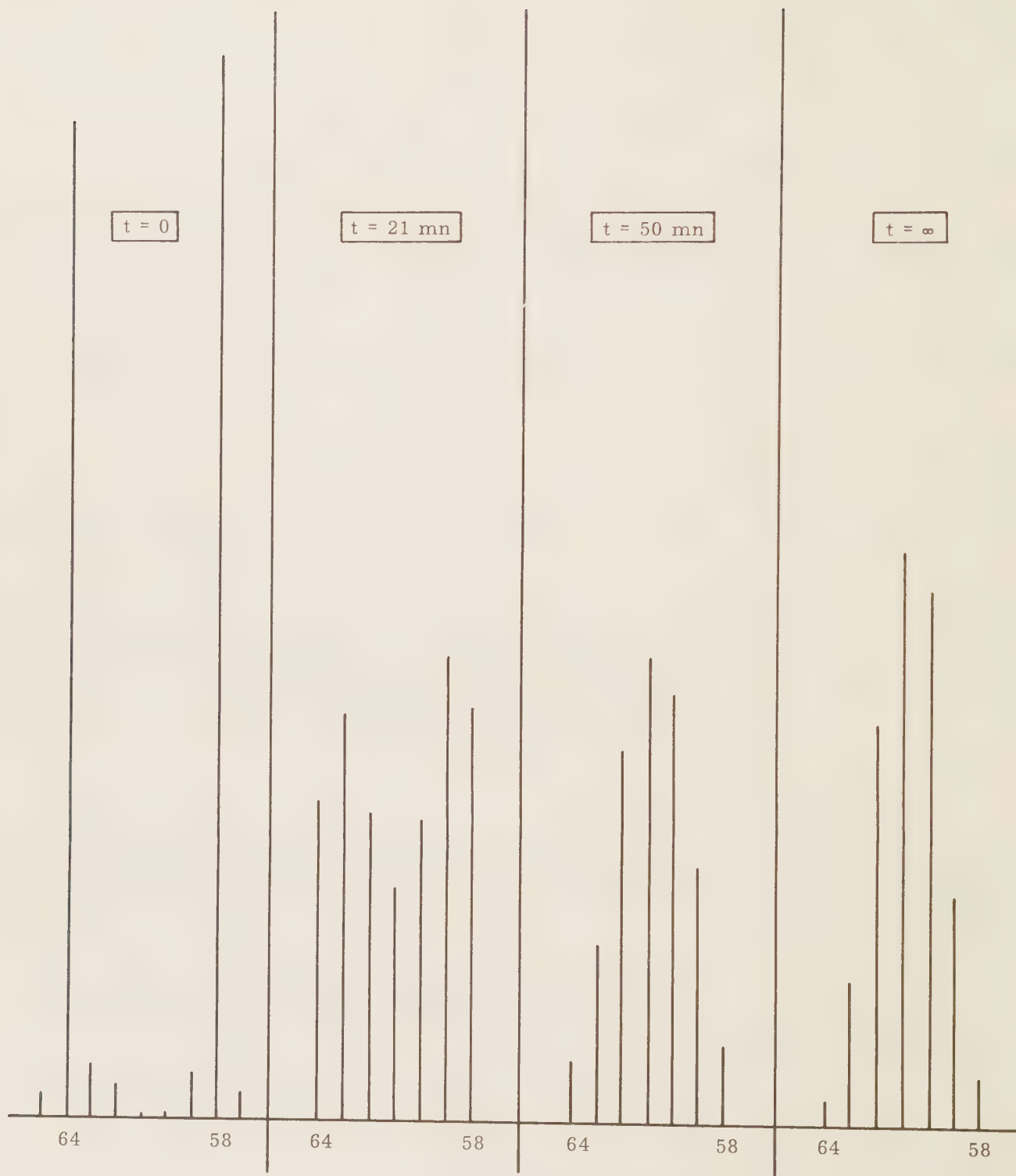


Schéma IV : Evolution des spectres de masse des mélanges d'acétones deutériées en fonction du temps dans l'équilibration du mélange $\text{CD}_3\text{-CO-CD}_3 + \text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$ dans le cas où $\text{D/H} = 0,939$.

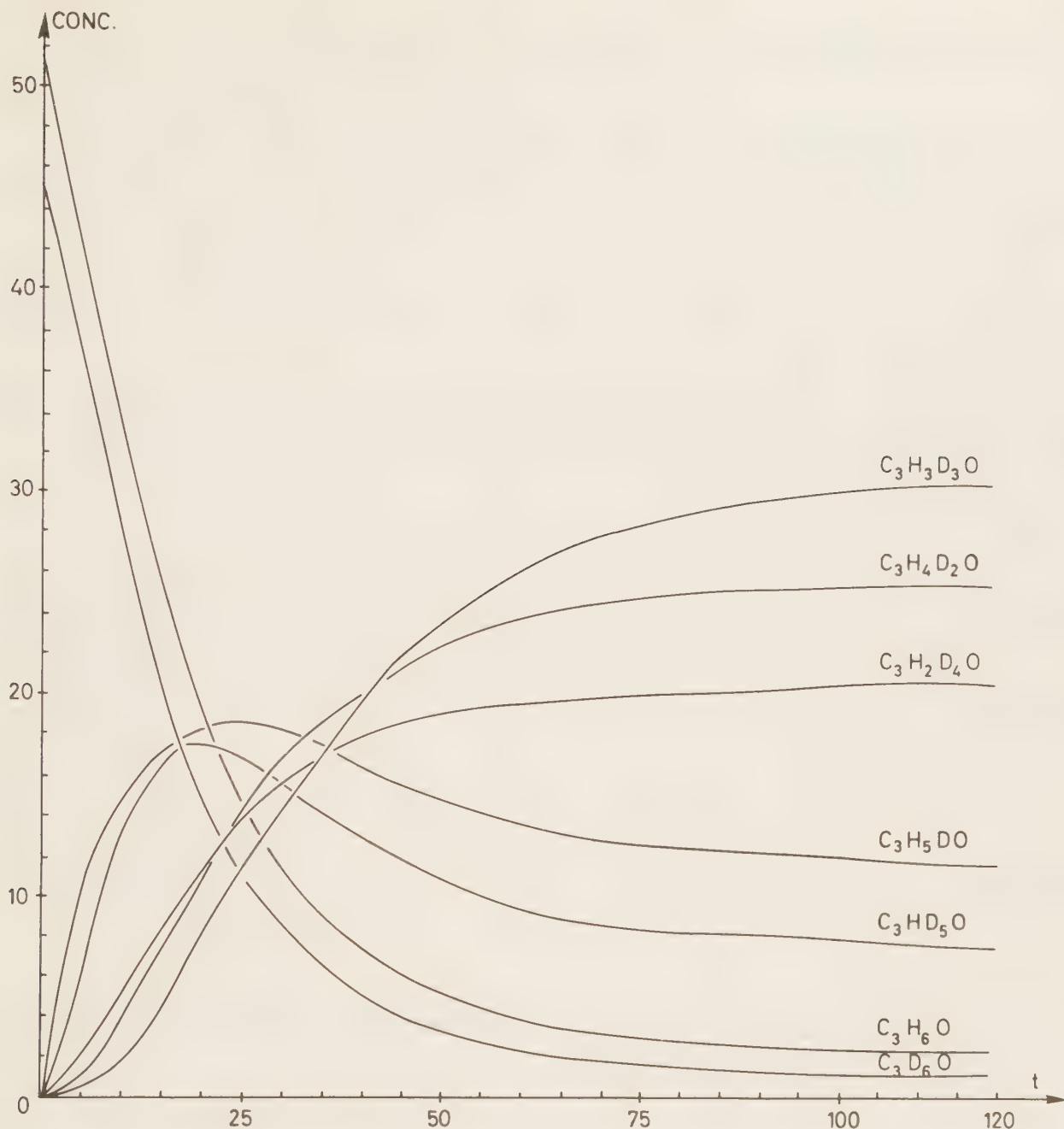
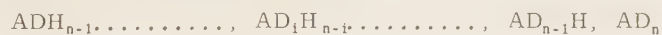


Schéma V : Variation des concentrations des différentes espèces en fonction du temps lors de l'équilibration du mélange $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3 + \text{CD}_3\text{-CO-CD}_3$ dans le cas où $\text{D/H} = 0,939$.

Remarque : Calcul de la répartition statistique(*) :

Considérons le cas d'une molécule AH_n , par substitution du deutérium à l'hydrogène on peut former les diverses molécules écrites ci-dessous :



(*) Nous remercions très vivement MM. E. ROTH et J. RAVOIRE pour leurs suggestions et l'adaptation d'une question générale d'analyse combinatoire à ce cas particulier.

soit x la fraction isotopique de deutérium
 y la fraction isotopique de l'hydrogène

$$x + y = 1$$

Si l'on considère une molécule au hasard la probabilité pour que ce soit une molécule AD_nH_{n-1} , les atomes D et H étant dans un ordre déterminé est : $x^1 \cdot y^{n-1}$.

La probabilité pour que ce soit une molécule AD_nH_{n-1} , les atomes D et H étant dans un ordre quelconque, est :

$$C_n^1 x^1 \cdot y^{n-1}$$

Les concentrations des molécules



seront donc proportionnelles à :

$$y^n, nxy^{n-1}, \dots, C_n^1 x^1 y^{n-1}, \dots, x^n$$

ces termes ne sont autres que ceux du développement du binôme $(x + y)^n = 1$ d'où la formule que nous avons utilisée pour le calcul des répartitions statistiques :

$$(x + y)^n = 1 \quad \text{avec } D/H = x/y$$

TECHNIQUE DE DEUTERATION PARTIELLE ET CONTRÔLÉE DES CETONES

Nous avons utilisé ce résultat (répartition sensiblement statistique des atomes d'hydrogène et de deutérium) pour préparer les cétones monodeutériées que nous étudions dans le chapitre suivant.

En effet, considérons le cas d'une cétone possédant "quatre hydrogènes mobiles" (cyclopentanone, cyclohexanone) et dans laquelle nous substituons globalement un atome d'hydrogène par un atome de deutérium. Nous pouvons prévoir par le calcul les proportions suivantes des différentes espèces :

tétradeutériée	trideutériée	dideutériée	monodeutériée	nondeutériée
0,39 %	4,4 %	21 %	42,48 %	31,61 %

Mais si nous substituons maintenant seulement 0,25 atome d'hydrogène par du deutérium nous pouvons prévoir les espèces suivantes :

tétradeutériée	trideutériée	dideutériée	monodeutériée	nondeutériée
0,00 %	0,01 %	2,04 %	10,56 %	77,24 %

Nous constatons donc que la pureté isotopique de la cétone monodeutériée mélangée à la cétone hydrogénée va croissant quand le taux de deutération diminue. Nous rapportons ci-dessous les différentes espèces prévisibles dans les cétones possédant deux, quatre et six "hydrogènes mobiles" quand on substitue ceux-ci par 0,1 ou 0,2 atome de deutérium.

Nombre d'hydrogènes mobiles	Substitution par 0,1 atome de deutérium	Substitution par 0,2 atome de deutérium
2	di - mono - non 0,25 % 9,5 % 90,25 %	di - mono - non 1 % 18 % 81 %
4	tétra - tri - di - mono - non 0,00 % 0,00 % 0,34 % 9,24 % 90,36 %	tétra - tri - di - mono - non 0,00 % 0,00 % 1,32 % 17,16 % 81,44 %
6	hexa - penta - tétra - tri 0,00 % 0,00 % 0,00 % 0,00 % di - mono - non 0,27 % 9,18 % 90,36 %	hexa - penta - tétra - tri 0,00 % 0,00 % 0,00 % 0,00 % di - mono - non 0,27 % 9,18 % 90,36 %

A la vue de ce tableau, il est clair que nous pourrions obtenir par cette méthode la cétone monodeutériée mélangée à la cétone hydrogénée avec une très bonne pureté isotopique mais que cette pureté ne pourra jamais être de 100 %.

Pour calculer les répartitions rapportées ici nous avons utilisé les formules (justifiées dans la remarque page 13) suivantes :

$$(x + y)^n = 1 \quad \text{avec} \quad D/H = x/y$$

avec cette méthode de calcul il est clair que la proportion de produit dideutérié que nous indiquons est due à la fois aux molécules dideutériées sur le même carbone et sur les deux carbones en alpha du carbonyle. Or pour l'étude que nous voulions faire seule la proportion de molécules dideutériées sur le même carbone était gênante : la répartition du deutérium étant statistique et toutes les positions également probables cette proportion est seulement le tiers de la proportion indiquée par le calcul.

Afin de préciser la proportion de produit dideutérié que nous pouvions admettre sans pour cela être gênés dans l'interprétation de nos spectres, nous avons enregistré le spectre infrarouge, de l'acétone "monohydrogénée" (schéma VII, page 23). En effet, dans ce spectre la présence de produit "dihydrogénée" sur le même carbone doit se traduire par l'apparition d'une troisième bande ou épaule (bande de couplage). (Nous justifions dans le second chapitre la présence des deux pics précédemment cités) ; l'acétone "monohydrogénée" utilisée pour réaliser le spectre figuré page 23 contient 9 % d'acétone "dihydrogénée" sur le même carbone, or nous ne pouvons déceler la présence d'une troisième bande ; ce fait nous permet donc d'admettre pour nos produits, dans le cadre de l'étude que nous avons réalisée, une proportion de cet ordre de produit dideutérié. Nous avons vérifié par spectrométrie de masse pour la plupart des cétones monodeutériées étudiées que la proportion globale de produit dideutérié n'excédait pas 12 %. Il nous semble donc raisonnable d'admettre que tous les pics (dans les conditions où nous les avons obtenus)(*) que nous discutons dans le chapitre II sont dus au vibreur C--D unique.

La préparation des cétones monodeutériées est réalisée par échange dans les conditions décrites précédemment soit avec l'eau lourde en présence de soude soit avec des acétones deutériées en présence d'alumine. La méthode d'échange avec les acétones deutériées présente un gros avantage sur celle avec l'eau lourde : on peut suivre facilement la réaction. Il suffit de prélever par distillation un peu d'acétone (100 mg) et de la doser par infrarouge pour savoir si l'échange est terminé ou pas. Cette possibilité rend de gros services car les conditions cinétiques d'un tel échange sont généralement mal connues.

Cette méthode de monodeutération n'est valable que lorsque tous les hydrogènes alpha cétoniques sont équivalents en catalyse acide (cas auquel nous nous sommes limités le plus souvent). En effet(**) pour la méthyléthylcétone pour une valeur $D/H = 0,601$ nous obtenons les résultats suivants :

	C_4H_8O	C_4H_7DO	$C_4H_6D_2O$	$C_4H_5D_3O$	$C_4H_4D_4O$	$C_4H_3D_5O$
Stat :	29,5 %	28,5 %	34,3 %	20,5 %	6,15 %	0,74 %
Obs :	3,2 %	5,9 %	90,8 %	0	0	0

D'autre part un examen plus poussé du spectre de masse donne avec certitude la formation de $CH_3-CD_2-CO-CH_3$ et non $CH_3-CHD-CO-CH_2D$; résultat qui confirme l'orientation des réactions d'alcoylation déjà donnée.

Les atomes de deutérium et d'hydrogène se répartissent de façon sensiblement "statistique" lorsqu'ils sont équivalents ; l'étude de ces répartitions semble permettre de classer la réactivité des hydrogènes alpha cétoniques non équivalents.

En conclusion nous pensons avoir mis au point une méthode de détermination du taux de deutérium dans les acétones deutériées rapide et suffisamment précise pour permettre de suivre facilement la deutération de l'acétone et celle des autres cétones.

(*) C'est-à-dire avec le type de compensation que nous avons utilisé (voir page 19).

(**) Ce résultat n'est donné qu'à titre d'exemple pour délimiter le domaine d'application de la méthode de monodeutération des cétones que nous avons mise au point.

PARTIE EXPERIMENTALE

Méthode du gradient de densité

Nous décrirons cette méthode [19] succinctement car elle a été présentée de façon détaillée par C. JAMBON [117]. Elle utilise un appareil fort simple constitué par un tube cylindrique relié en haut et en bas à deux ballons ronds de 250 cc contenant en quantités égales deux solutions de densités très proches et connues que l'on mélange dans le seul tube central de façon à constituer un gradient entre les densités de l'eau pure et de l'eau à 12 % environ d'eau lourde en moles. Ce montage est fixé dans un thermostat transparent de façon à pouvoir mesurer au cathétomètre la différence de niveau qui s'établit entre les gouttes d'eau provenant de la combustion du produit organique à doser et celles de deux solutions étalons préparées par un mélange connu de D_2O et H_2O et choisies de façon à "encadrer" les gouttes de densité inconnue.

La combustion des substances organiques a lieu dans un four prévu pour la semimicroanalyse élémentaire en atmosphère d'oxygène dans un tube de quartz garni d'oxyde de cuivre.

L'eau de combustion est ensuite purifiée par lyophilisation sur permanganate de potassium et carbonate de sodium anhydre.

Cette méthode de dosage que nous n'avons pu utiliser pour des raisons déjà invoquées est relativement longue et comporte une opération très délicate qui est la préparation des eaux étalons. Avec SCHINER [37] nous estimons l'incertitude à $\pm 2\%$.

Méthode de la picnométrie

Nous avons utilisé des picnomètres constitués par un petit ballon de 5 cc environ surmonté d'un tube capillaire de diamètre intérieur 1 mm évasé à sa partie supérieure et fermé par un bouchon rodé plein. Le tube capillaire porte un trait de repère permettant d'ajuster les niveaux.

Pour réaliser les dosages par cette méthode nous avons utilisé une balance donnant le γ et nous avons manipulé le picnomètre avec les précautions que nécessite l'utilisation d'une telle balance : on le remplit à l'aide d'une pipette terminée par un tube capillaire ; il est ensuite placé dans un thermostat à 25° pendant quinze minutes ; on réalise alors l'ajustement du niveau du liquide au trait de repère et l'intérieur du tube capillaire est soigneusement séché.

La technique du dosage est alors la suivante : on mesure tout d'abord la densité du produit hydrogéné pur : on calcule ensuite la densité du produit deutérié pur à l'aide de la formule :

$$d_D = d_H (I + N_D \cdot 1,006/M)$$

où d_D est la densité du produit complètement deutérié.

d_H est la densité du produit hydrogéné.

N_D est le nombre d'atomes de deutérium dans le composé complètement deutérié.

M est la masse moléculaire du composé hydrogéné.

On mesure enfin la densité du composé à doser soit d_x sa densité, on a alors :

$$D \% = (d_x - d_H)/(d_D - d_H/100)$$

L'inconvénient de cette méthode qui donne comme nous l'avons vu d'excellents résultats est la trop longue durée de sa mise en oeuvre et la trop grande importance des échantillons nécessaires.

Dosage par spectroscopie infrarouge

Les enregistrements spectraux ont été obtenus sur un spectromètre LEITZ équipé d'un prisme chlorure de sodium 60° avec une largeur de fente spectrale d'environ 7 cm^{-1} . Les spectres ont été réalisés sur le produit pur avec une épaisseur de cuve de 0,05 mm. Nous avons choisi cette épaisseur car elle permet d'obtenir des spectres allant de 0 à 92 % de transmission pour les différents taux de deutérium.

Purification de l'acétone

L'acétone a été purifiée par ébullition sur permanganate de potassium jusqu'à coloration violette persistante : distillée ensuite avec une colonne à cinq plateaux théoriques et recueillie à

point d'ébullition constant. La chromatographie de partition en phase vapeur n'a pas permis de déceler d'impureté.

Préparation des échantillons

Un mélange en quantités stoechiométriques d'eau lourde et d'acétone en présence de SO_4D_2 ou NaOD (solution # N) est porté à reflux et des quantités de l'ordre de 7 grammes sont prélevées par distillation à intervalles de temps réguliers. Plusieurs échanges successifs de ce type ont été nécessaires pour obtenir des acétones à fort taux de deutérium.

Préparation de SO_4D_2

Nous avons utilisé du SO_3 fourni par le laboratoire du Professeur DODE, que nous remercions très vivement. On provoque par chauffage à l'air chaud la distillation de SO_3 qui est condensé dans 50 cc d'eau lourde. On obtient ainsi une solution concentrée de SO_4D_2 que l'on dilue ensuite sous boîte à gants par l'eau lourde pour obtenir les normalités désirées.

Préparation de NaOD

100 cc d'éther anhydre destinés à auto-réguler la réaction, et 6 grammes de sodium sont disposés dans un ballon à deux tubulures portant une ampoule à brome contenant 50 cc d'eau lourde et un rétrogradateur surmonté d'un réfrigérant portant une garde à actigel coloré. L'eau lourde est ajoutée doucement ; l'éther est ensuite distillé par chauffage à la calotte, les dernières traces étant enlevées par évaporation sous pression réduite.

On obtient ainsi une solution de soude concentrée que l'on peut diluer par l'eau lourde sous boîte à gants pour obtenir les normalités désirées.

Dépouillement des spectres de masse

L'appareil utilisé(*) (Métropolitain Vickers MS₂) est un appareil à simple focalisation et simple collection. Le balayage des masses est effectué par variation du champ magnétique. La source d'ions est classique : source à gaz à bombardement électronique.

Pour dépouiller les spectres de masse nous avons fait les hypothèses classiques suivantes :

le rendement total en ions est le même pour tous les ions parents

la probabilité de rupture des atomes de deutérium et d'hydrogène est la même dans les molécules où les deux sont présents.

la somme des élongations pic parent-1 et pic parent-2 est égale à 3 %.

Pour le calcul nous avons tenu compte de l'influence du carbone isotopique et de l'influence des pics P-1 et P-2.

Pour simplifier les calculs nous avons admis à 3,33 % les deux rapports :

$$\text{elong } 59 / \text{elong } 58 = 3,38 \%$$

et

$$\text{elong } 65 / \text{elong } 64 = 3,29 \%$$

qui traduit l'importance du carbone isotopique.

En désignant par a, b, c, d, e, f, g, les élongations correspondant aux ions de masse 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64 mesurées sur les spectres et par α , β , γ , δ , ϵ , ϵ , η les valeurs réelles des élongations nous avons à résoudre simplement le système de sept équations à sept inconnues écrit ci-dessous :

$$a = \alpha + \frac{5}{6} \times 3 \% \quad \beta + \frac{2}{6} \times 3 \% \quad \gamma$$

$$b = 3,33 \% \times \alpha + \beta + \frac{4}{6} \times 3 \% + \frac{3}{6} \times 3 \% \quad \delta$$

(*) Nous tenons à remercier très vivement M. R. BOTTER pour sa collaboration dans cette étude et M. DUCHEY-LARD et GUILLE à qui nous devons tous les spectres de masse qui sont exposés dans ce travail.

$$c = 3,33 \% \times \beta + \gamma + \frac{3}{6} \times 3 \% \delta + \frac{4}{6} \times 3 \% \varepsilon$$

$$d = 3,33 \% \times \gamma + \delta + \frac{2}{6} \times 3 \% \varepsilon + \frac{5}{6} \times 3 \% \xi$$

$$e = 3,33 \% \times \delta + \varepsilon + \frac{1}{6} \times 3 \% \xi + 3 \% \eta$$

$$f = 3,33 \% \times \varepsilon + \xi$$

$$g = 3,33 \% \times \varepsilon + \eta$$

Sa résolution est élémentaire : la valeur du déterminant est $\Delta = 0,9976$ et les formules générales des racines s'écrivent :

$$a = \frac{0,998412 a - 0,02465 b - 0,009476 c}{0,9976}$$

$$b = \frac{-0,033269 a + 0,999069 b - 0,19163 c - 0,014703}{0,9976}$$

$$\gamma = \frac{0,001089 a - 0,033285 b - 0,998737 c - 0,01382 d - 0,019850 e}{0,9976}$$

$$\delta = \frac{-0,033295 c + 0,998671 d - 0,008502 e - 0,024950 f - 0,00360 g}{0,9976}$$

$$\varepsilon = \frac{0,000110 c - 0,033300 d - 0,998003 e - 0,003169 f - 0,30000 g}{0,9976}$$

$$\xi = \frac{0,001108 d - 0,033300 e + 0,998003 f}{0,9976}$$

$$\eta = \frac{0,001108 e - 0,0033300 f + 0,997504 y}{0,9976}$$

A l'aide de ces formules nous avons pu obtenir les valeurs qui nous ont permis d'élaborer le schéma V, page 13.

Remarque : Les valeurs inférieures à 10^{-4} ont été négligées dans le calcul des racines et du déterminant.

Préparation des cétones monodeutériées

Les cétones monodeutériées ont été préparées par échange dans les conditions décrites dans la section III. Les échanges ont été réalisés soit avec l'eau lourde soit avec des acétones deutériées(*).

2 g de la cétone à deutérium sont portés à reflux pendant 24 heures avec la quantité d'agent deutériorant nécessaire à l'échange de 0,4(**) atome d'hydrogène en présence de 100 mg d'alumine. Le mélange réactionnel est ensuite filtré, l'alumine abondamment lavée à l'éther anhydre, après évaporation de l'éther la cétone est purifiée par distillation ou recristallisation.

(*) On peut utiliser de l'acétone deutériée à 99,6 % de deutérium, mais il est préférable d'utiliser des acétones deutériées équilibrées à environ 30 % de deutérium car la quantité mise en jeu pour la même quantité de cétone à deutérium est plus grande et l'homogénéisation est meilleure.

(**) On met cette quantité de deutérium car il y a des pertes, d'une part par détitrage pendant les 24 heures de reflux, et par les prélèvements faits pour suivre la réaction.

CHAPITRE II

CORRÉLATIONS EMPIRIQUES

ENTRE STRUCTURE MOLÉCULAIRE ET ABSORPTION INFRAROUGE

DANS LA RÉGION 2100-2200 cm^{-1}

POUR UNE SÉRIE DE CÉTONES MONODEUTÉRIÉES

Notre attitude dans cette étude est celle du chimiste organicien qui utilise la spectrométrie infrarouge pour obtenir des renseignements structurels et essayer de dégager des corrélations empiriques ; elle est tout à fait comparable à celle des auteurs qui ont dégagé des corrélations empiriques en étudiant les fréquences O-H [69, 110, 111], C-Hal [68, 88, 81, 109, 113], C-OH [89, 108, 112, 127], C=O [40, 45, 49]. Pour réaliser des études conformationnelles on avait jusqu'à présent utilisé les "fréquences carbonyle" les "fréquences C-Hal" et beaucoup trop rarement, les "fréquences C-D". Nous avons choisi ces dernières car le deutérium ne perturbe pas la molécule par ces propriétés électriques (charges) ou stériques (encombrement). La substitution deutériée a l'avantage de donner des signaux infrarouges dans une zone apparemment peu encombrée mais où les phénomènes de résonance peuvent par contre se produire (du fait que c'est la zone de vibration des harmoniques de la liaison C-C) ce que nous devons garder à l'esprit dans nos discussions. L'utilisation de la substitution deutériée pose deux problèmes, celui de la synthèse que nous avons résolu dans le chapitre I (page 14) et celui de l'obtention d'un spectre significatif du vibrateur C-D que nous présentons ci-dessous. Dans cette recherche de corrélations empiriques, nous avons étudié les douze cétones monodeutériées dont les spectres dans la région 2100-2200 cm^{-1} , les fréquences et longueurs d'ondes sont donnés dans le tableau I, page 20.

TECHNIQUE ET APPAREILLAGE

Ces enregistrements ont été obtenus sur un spectrophotomètre LEITZ équipé d'un prisme chlorure de sodium avec une largeur de fente spectrale d'environ 7 cm^{-1} dans la région 2200 cm^{-1} . Les spectres discutés ici correspondent à des concentrations de l'ordre de 10^{-1} mole/litre dans le tétrachlorure de carbone pour une épaisseur de cuve de 10 mm.

Nous avons été amenés à prendre des cuves de cette épaisseur à cause de la "faiblesse" des signaux C-D. Cette faiblesse des signaux C-H et C-D en alpha d'un carbonyle a été signalée notamment par STREITWIESER, JAGOW, FAHEY et SUSUKI [87] dans le cas de la tétradeutério-2-2-5-5 cyclopentanone ; par NOLIN et JONES [46] dans le cas de la tétradeutério-diéthylcétone ; par FRANCIS [30] selon lequel la présence d'un groupement carbonyle diminue les intensités des vibrations C-H en alpha de celui-ci.

D'autre part, la grosse proportion de cétone non deutériée (# 90 %) mélangée à la cétone monodeutériée rendait difficile l'obtention d'un signal significatif de la vibration C-D. Pour pallier cette difficulté nous avons disposé sur le second faisceau non seulement le solvant utilisé mais aussi la fraction de cétone non deutériée ; moyennant quoi de part et d'autre des signaux C-D l'enregistrement correspond à une ligne de base satisfaisante. L'importance de cette compensation est illustrée dans le cas de la cyclohexanone sur le schéma VI page 21.

Nous avons vérifié pour tous les spectres présentés dans ce travail que le spectre 1(*) est la somme du spectre 2 et du spectre 3 (cf. schéma page 21) ce qui nous permet de supposer raison-

(*) Spectre 1 : cétone monodeutériée mélangée à la cétone hydrogénée compensée par le tétrachlorure de carbone.

Spectre 2 : cétone monodeutériée mélangée à la cétone hydrogénée compensée par le % de cétone hydrogénée mélangé à la cétone monodeutériée dans le tétrachlorure de carbone.

Spectre 3 : % de cétone hydrogénée compensée par le tétrachlorure de carbone.

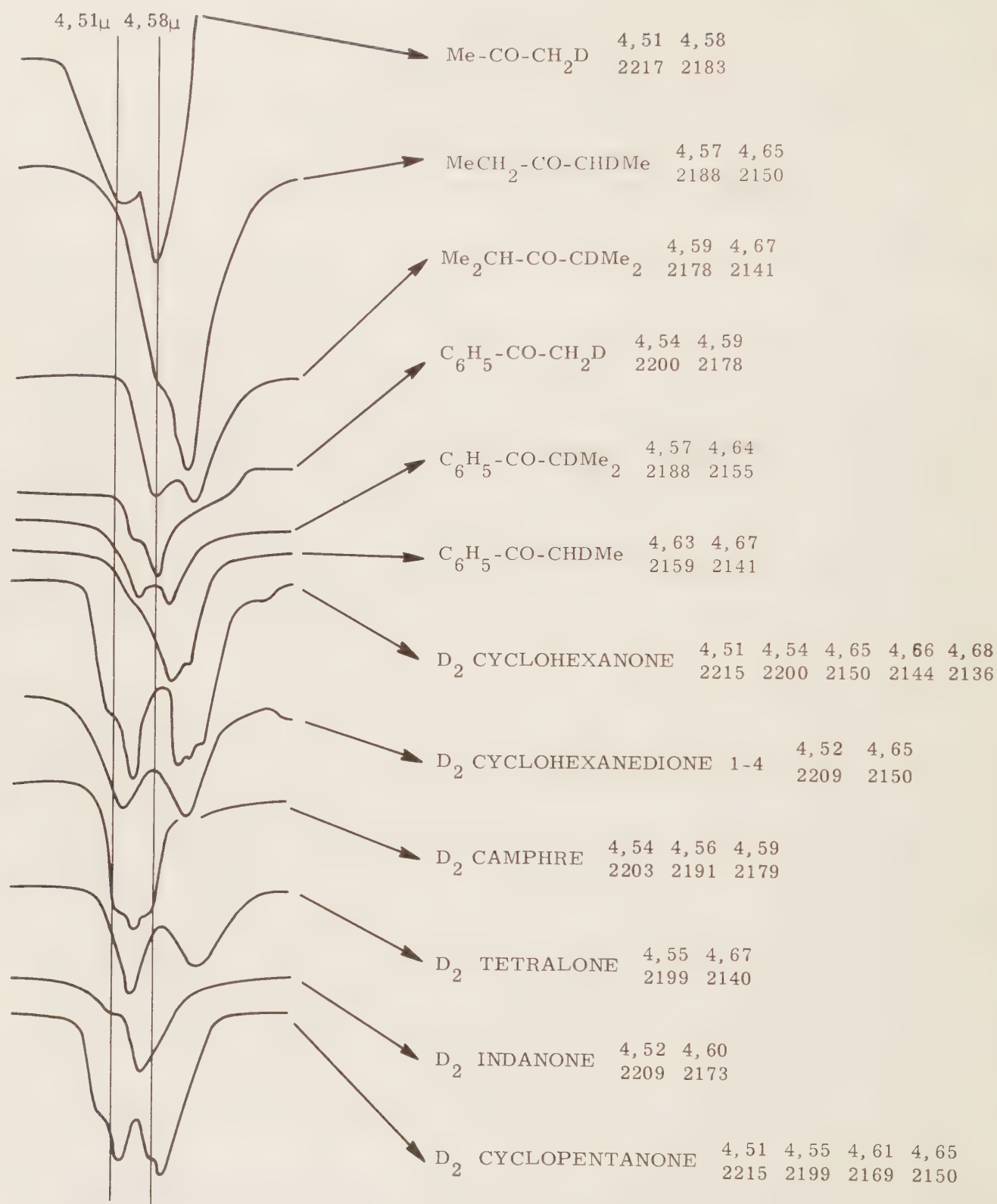


Tableau I : Massifs d'absorption infrarouge dans la zone 2100-2340 cm⁻¹, fréquences et longueurs d'ondes, des cétones monodeutériées.

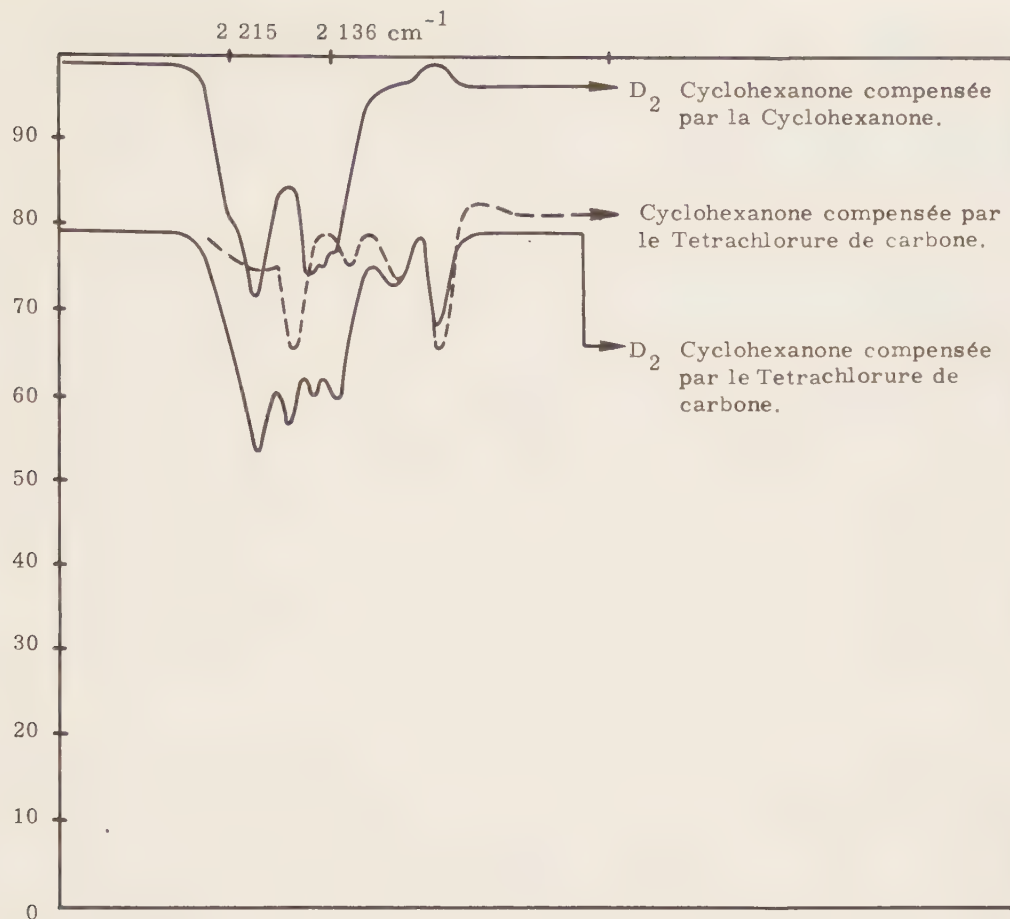


Schéma VI : Effet de la compensation par la cétone hydrogénée dans le cas de la cyclohexanone.

nablement que les dédoublements des fréquences du vibreur C-D retenues dans ce travail ne sont pas la conséquence d'un artifice d'enregistrement et dépendent de facteurs structuraux moléculaires. Le premier inconvénient de cette façon d'opérer est que le "pointé" des fréquences C-D est moins précis que dans le cas du procédé normal d'obtention des spectres. Le deuxième inconvénient est que nous ne pouvons pas discuter les faibles épaules présentes sur les spectres mais notre discussion étant basée sur les "gros" phénomènes relatifs à l'unicité ou aux dédoublements du signal C-D, nous pensons que cette façon d'opérer est acceptable ; de plus c'est -à notre connaissance- la seule réellement accessible.

DISCUSSION

L'examen du tableau I page 20, montre que la multiplicité des bandes dues au vibreur unique C-D est un phénomène général. Pour discuter en termes d'interprétations structurales le dédoublement ou le déplacement des fréquences d'un vibreur unique on, BELLAMY [91], NAKANISHI [118], ELIEL [119], NACHOD [120], SZYMANSKI [132], HERZBERG [14] et notamment RAO [129] a pris en considération sept "effets", ou -mieux- facteurs structuraux usuellement invoqués : les effets de masse, les effets électriques, les interactions soluté-solvant, la liaison hydrogène, la résonance de FERMI(*), les interactions inter-moléculaires et les interactions intra-moléculaires. Pour l'interprétation de nos spectres nous verrons que deux de ces notions nous semblent suffisantes : les interactions de non-liaison intra-moléculaires, les effets électriques et plus spécialement les interactions électrostatiques. Nous allons tout d'abord discuter ces deux concepts et la

(*) Nous désignons par le terme "Résonance de Fermi" tous les phénomènes de résonance qui peuvent provoquer le dédoublement des fréquences d'un vibreur unique.

résonance de FERMÍ qui doit, à priori, être prise en considération (sans prétendre donner une bibliographie complète de la question : des revues ont été publiées à ce sujet auxquelles nous renvoyons [70]) à l'aide d'exemples choisis de façon à s'adapter à nos problèmes.

Les interactions de non liaison non électrostatiques ont été invoquées pour expliquer le dédoublement des fréquences attribuables au vibreur C-D dans le D₁ cyclohexane [38] à l'état gazeux comme à l'état liquide qui traduit l'existence des deux isomères mono substitués que nous désignerons a et e (a pour axial et e pour équatorial).

Les interactions électrostatiques ont été invoquées pour expliquer le dédoublement des fréquences du groupement carbonyle dans les halogéno-2 cétones ou halogéno-2 esters phénomène qui a fait l'objet de nombreuses études référencées en grosse majorité dans les revues précédemment citées. Les fréquences du groupement carbonyle des cétones possédant un cycle hexanique augmentent d'environ 20 cm⁻¹ quand un atome d'halogène en alpha est introduit en position équatoriale et ne sont pas sensiblement touchées quand l'atome d'halogène est introduit en position axiale. Ces observations ne sont pas compatibles avec un effet inductif qui se manifesterait quelle que soit la position stérique de l'atome d'halogène ; ce déplacement de fréquences peut être simplement attribué au résultat de l'interaction entre les deux dipôles C=O et C-Hal ou mieux entre les charges à prendre en considération sur O et sur Hal ; qui est à son maximum quand les deux atomes sont "voisins" et minimum quand les deux atomes sont "éloignés". Les résultats relatifs aux halogéno-2 cétones possédant un cycle hexanique connus à ce jour s'accrochent bien de cette interprétation. L'étude de ces interactions électrostatiques n'a pas été limitée aux cétones cyclohexaniques mais a été étendue aux halogéno-2-cétones et esters acycliques dans lesquels l'étude des fréquences carbonyle permet de mettre en évidence les différents isomères conformationnels : par exemple l'étude des différents isomères conformationnels des halogéno-2 acétophénone [71] et des halogéno-2 acétates de méthyle [31].

La résonance de FERMÍ a été fréquemment invoquée comme une cause de dédoublement et déplacement de fréquences. Selon les auteurs cités dans [95] c'est elle qui rend compte des deux fréquences du groupement carbonyle de la cyclopentanone : ces deux fréquences se manifestent dans la cyclopentanone hydrogénée et disparaissent dans la tétradeutério 2-2-5-5 cyclopentanone. Les deux fréquences C-D du deutério-I isopropanol sont également attribuées à une résonance de FERMÍ : l'argument essentiel est l'unicité du signal C-H dans l'hydrogène-I isopropanol entièrement deutérié par ailleurs. Nous avons d'autre part établi avec M. PAILLOUS que ce dédoublement des fréquences C-D se produisait aussi dans le cas du deutério-I tertibutylméthyl carbinol et était vraisemblablement attribuable à une résonance de FERMÍ car l'hydrogène-I-tertibutylméthyl carbinol entièrement deutérié par ailleurs présente un pic C-H unique. "Lever l'hypothèque" d'une résonance de FERMÍ pour l'interprétation de nos spectres dans la région 2100-2200 cm⁻¹ est un problème délicat. Nous n'avons à notre disposition, pour examiner l'influence de ce phénomène de résonance, que la comparaison du spectre du produit monodeutérié à celui du produit monohydrogéné. Nous avons pu faire cette comparaison dans le cas de l'acétone (les spectres sont représentés sur le schéma VII, page 23) la similitude des spectres nous permet d'exclure raisonnablement l'existence d'un phénomène de résonance dans ce cas. Nous n'avons pu réaliser cette étude pour toutes les cétones monodeutériées présentées ici mais la présence d'un doublet dans le spectre de la tétradeutério-2-2-5-5 cyclopentanone à 2135 et 2230 cm⁻¹ et la présence d'un doublet à 2140 et 2101 cm⁻¹ dans le spectre de la tétradeutério-2-2-6-6 cyclohexanone est une très forte indication (et ceci en accord avec les auteurs cités dans [95]) pour qu'il n'y ait pas de résonance de FERMÍ pour ces deux cétones. Pour les autres nous ne pouvons pas être aussi affirmatifs mais le fait qu'elles rentrent très bien dans le cadre de notre interprétation est à nos yeux une forte indication pour la non existence de celle-ci.

Nous interprétons donc les spectres présentés ici en termes d'analyse conformationnelle et d'interactions électrostatiques du C=O sur le C-D.

Notre discussion des spectres repose en premier lieu sur ceux du camphre et de l'acétone.

Considérons tout d'abord le cas du camphre qui correspond à la molécule la plus rigide de notre série, par conséquent à celle dont la géométrie est la plus "sûre". Nous pouvons la schématiser de la façon suivante :

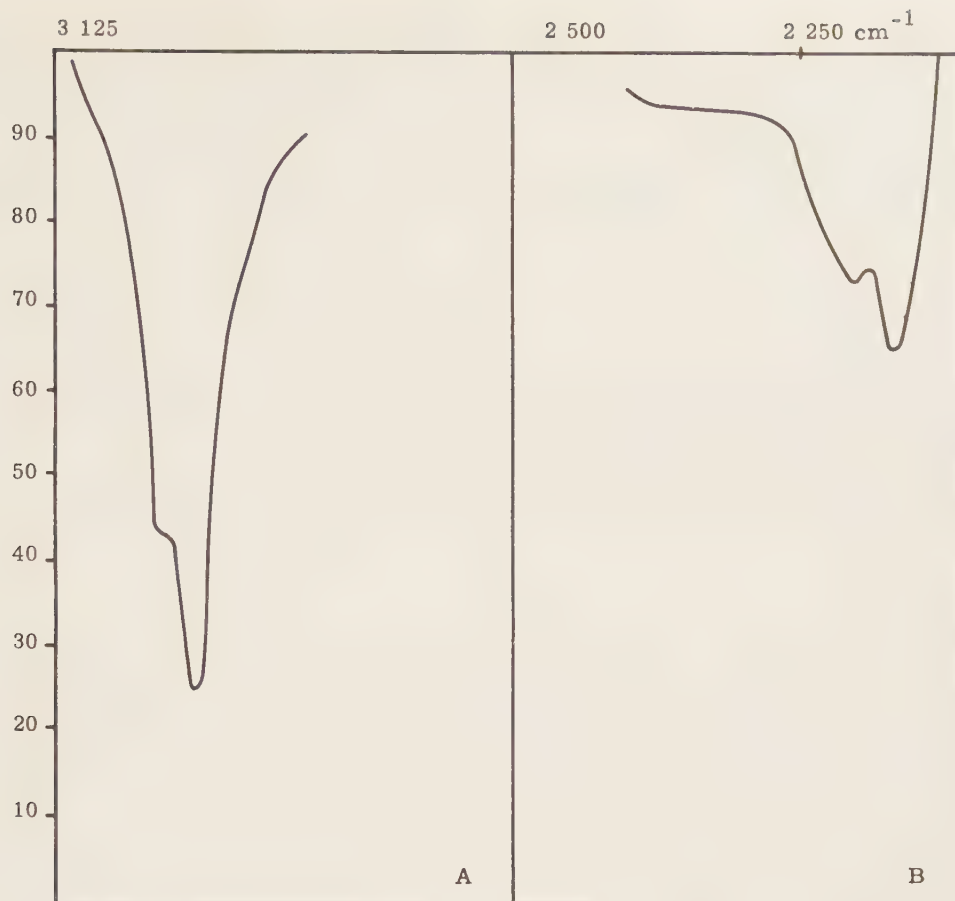
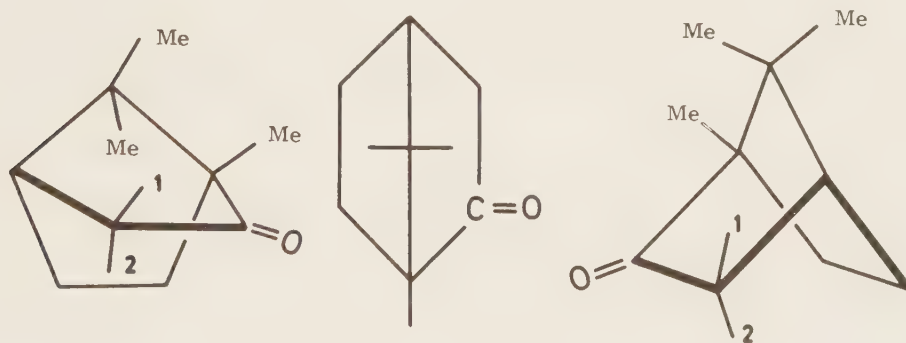


Schéma VII : A - Massif d'absorption infrarouge associé à la vibration C-H de l'acétone "monohydrogénée".
 B - Massif d'absorption infrarouge associé à la vibration C-D de l'acétone "monodeutériée".



Nous observons un seul signal, élargi il est vrai ; le massif correspondant permet de repérer deux épaules à $4,54 \mu$ (2203 cm^{-1}) et $4,59 \mu$ (2179 cm^{-1}) de part et d'autre d'un pic à $4,56 \mu$ (2191 cm^{-1}).

Il y a deux positions différentes pour l'atome de deutérium mais ces deux positions sont sensiblement "perturbées" de la même façon par la fonction carbonyle, ce qui, selon notre schéma, explique que le massif d'absorption soit situé en entier dans la zone de fréquence attribuable à un C-D "perturbé". (Les positions 1 et 2 sensiblement identiques par rapport au carbonyle se distinguent cependant par la façon dont elles sont en relation avec, donc perturbées, par le reste de la molécule).

Considérons maintenant, très succinctement d'abord, le cas de l'acétone -Nous nous limiterons à dégager que nous attendons deux bandes et ceci dans l'une ou l'autre des deux hypothèses suivantes : (voir les schémas de la page 30).

1/ Libre rotation du méthyle : on peut attendre une certaine bande "élargie" pour "l'ensemble des conformations qui rendent le deutérium voisin de l'oxygène" et une autre bande également "élargie" pour "l'ensemble des conformations" qui rendent le deutérium loin de l'oxygène.

2/ Rotation "empêchée", c'est-à-dire position "privilegiée exclusive" pour les deutériums : en acceptant que le méthyle est plus encombrant que l'oxygène et règle donc les positions privilégiées de l'autre méthyle, on peut prévoir une position "perturbée" pour le deutérium (à 0° de l'oxygène) et deux positions non perturbées (à 120° de l'oxygène) : là encore on attend deux bandes distinctes.

La considération de ces deux molécules aux structures ainsi discutées nous conduit à adopter l'hypothèse qu'une fréquence d'absorption infrarouge correspond à chaque position de l'atome de deutérium dans une molécule ; cette absorption est déplacée vers les basses fréquences quand le deutérium est "perturbé" par l'oxygène du carbonyle.

Pour étudier la portée de cette description nous allons tout d'abord considérer les cétones aliphatiques, puis les cétones possédant un cycle hexanique et enfin celles possédant un cycle pentanique.

Cétones aliphatiques

Nous verrons ci-dessous d'une manière plus précise et détaillée que l'acétone s'accommode très bien de cette hypothèse. De même l'acétophénone, la diisopropylcétone et la phénylisopropylcétone présentent deux maxima attribuables respectivement à un C-D "perturbé" et à un C-D "non perturbé". La diéthylcétone s'interprète plus difficilement car les deux fréquences attendues ne sont pas évidentes dans un massif large, ne comportant qu'un maximum à 2150 cm^{-1} attribuable à un C-D "non perturbé"; cependant, dans ce massif un épaulement à 2168 cm^{-1} est compatible avec un C-D "perturbé(*)".

A condition de s'en tenir à l'aspect qualitatif, c'est-à-dire aux déplacements de fréquence, et à l'aspect des bandes, notre hypothèse qui est la plus simple concevable, est donc compatible avec les spectres de cétones aliphatiques monodeutériées que nous venons d'envisager dans la région 2100-2200 cm^{-1} . Elle ne rend pas compte sans discussion des intensités relatives apparentes, notamment "égalité" des fréquences "perturbées" et "non perturbées" pour la diisopropylcétone ; mais d'une part la difficulté expérimentale d'analyser un massif complexe et mal résolu, d'autre part la difficulté théorique d'évaluer le peuplement conformationnel, nous semblent ne pas justifier pour l'instant un perfectionnement et une inévitable complication de notre modèle. (L'analyse que nous développons ci-dessous pour la "simple" acétone monodeutériée donne une idée de ces "inévitables complications"). D'autre part HUCKEL [52] a discuté des indications expérimentales (complexes et délicates) qui conduisent à dégager les conformations privilégiées de la diisopropylcétone.

Cétones possédant un cycle hexanique

De ces cétones, la cyclohexanone présente le spectre le plus compliqué, les deux massifs précédemment rencontrés sont en outre assortis d'épaulements qui permettent de noter au total cinq longueurs d'onde. Ces deux massifs compatibles avec C-D "perturbé" et un C-D "non perturbé" correspondent selon nous à la position équatoriale et à la position axiale de l'atome de deutérium dans la molécule de cyclohexanone.

L' α -tétralone dont le cycle hexanique est en forme flexible (bateau ou bateau déformé) donne deux signaux infrarouges à 4,55 μ (2199 cm^{-1}) et 4,67 μ (2140 cm^{-1}) attribuables à un C-D quasi équatorial (perturbé) et à un C-D quasi axial (non perturbé).

L'étude géométrique de la cyclohexanedione 1-4 a été effectuée par J.L. OOSTERHOOF [23] et J. JULLIEN et G. LAMATY [97] qui par deux méthodes de calcul différentes arrivent à la même conclusion : la forme chaise a une énergie nettement supérieure (de 2,6 Kcal) à celle de la forme flexible la plus favorisée : la forme croisée. Après calcul du peuplement des différents niveaux

(*) Le fait qu'une fréquence C-D "non perturbée" varie de 40 cm^{-1} environ entre Me-CO-CH₂D et iPr-CO-CD (Me)₂ est rattachable au passage d'un C-D primaire à un C-D tertiaire et se vérifie par ailleurs [137].

énergétiques en utilisant la formule de BOLTZMANN, J. JULLIEN et G. LAMATY négligent la forme chaise pour le calcul du moment dipolaire de la cyclohexanedione 1-4 et obtiennent la valeur $\mu = 1,21$ D. La valeur expérimentale donnée dans la littérature est $\mu = 1,23$ D. Nous considérons cette étude comme une très forte indication pour que la cyclohexanedione 1-4 soit sous forme flexible avec prépondérance de la conformation croisée. Cette structure a été confirmée par N.L. ALLINGER et coll [114] qui ont étudié les spectres IR et RAMAN de ce composé. Le spectre de la cyclohexanedione 1-4 monodeutériée présente deux signaux l'un à $4,52 \mu$ (2209 cm^{-1}) l'autre, à $4,65 \mu$ (2150 cm^{-1}) compatibles respectivement avec un C-D perturbé et un C-D non perturbé, conformément à la géométrie précédente.

Cétones possédant un cycle pentanique

Les différents isomères conformationnels de la cyclopentanone ont été récemment étudiés par C. OUANNES [133]. De tous les isomères possibles, notre méthode d'analyse doit nous permettre de différencier seulement celui dû à la sortie hors du plan des quatre autres du carbone du carbonyle et celui dû à la sortie hors du plan des quatre autres d'un atome de carbone en α du carbonyle en accord avec ces prévisions le spectre de la cyclopentanone présente quatre signaux, compatibles avec deux C-D "perturbés" et deux C-D "non perturbés". Celui de l' α -indanone présente deux signaux, le second est un épaulement très marqué qui "résiste à la compensation", c'est-à-dire qui est présent même lorsqu'on observe une ligne de base négative de part et d'autre du signal C-D (la ligne de base négative est obtenue en augmentant la concentration du produit hydrogéné dans la cuve de compensation). Nous sommes donc conduits à la conclusion que toutes les molécules d' α -indanone ne sont pas planes. Pour une structure plane, les deux positions du deutérium seraient identiques et ne donneraient lieu qu'à un seul pic infrarouge. D'autre part, nous retrouvons les deux bandes à $4,52$ et $4,60 \mu$ de l' α -indanone dans le spectre de la cyclopentanone. Nous attribuons ces deux bandes à la position hors du plan du carbone en α du carbonyle car dans l' α -indanone c'est le seul atome de carbone pouvant sortir du plan des quatre autres atomes de carbone fixés en position coplanaire par la présence du noyau benzénique accolé au cycle pentanique. La différence d'intensité entre les deux pics de l' α -indanone n'est pas incompatible avec notre interprétation : elle traduit le fait qu'une grosse proportion des molécules d' α -indanone sont planes les deux positions du deutérium sont de ce fait équivalentes et "perturbées intermédiairement" par le carbonyle ce qui entraîne une bande voisine de celle du camphre, mais intermédiaire entre les deux de la cyclohexanone et de la cyclopentanone. Ce phénomène traduit la plus grande rigidité de l' α -indanone par rapport à celle de la cyclopentanone.

L'utilisation des deux concepts : interactions de non liaison et interactions électrostatiques nous a permis de donner une description simple des spectres des cétones monodeutériées dans la région $2100-2200 \text{ cm}^{-1}$ que nous avons enregistré. Pour conclure nous confronterons cette description avec certains résultats de la littérature.

Nous avons vu que le D₁ cyclohexane de LARNAUDIE [38], en tenant compte des interactions de non liaison comparables à celles invoquées pour le camphre, s'accommodait très bien de notre interprétation. Pour les mêmes raisons les résultats de COREY, HOWELL, BORTON, YOUNG et SNEEN [72] relatifs aux céstéroïdes rigides et aux phényl cyclohexanes rentrent dans le cadre de cette description simple : le trans-deutero-1 phényl-4 cyclohexane (deutérium équatorial) donne un signal unique à 2171 cm^{-1} tandis que l'isomère cis (deutérium équatorial) donne un signal unique à 2158 cm^{-1} . La deutéro-5- α -acétoxy-3- β -cholestanone-6 et la deutéro-7- α -acétoxy-3- β -cholestanone-6 présentent chacune un signal unique respectivement à 2125 et 2138 cm^{-1} , alors que la deutéro-2 cholestanone-3 où le deutérium est perturbé par la rotation du groupement méthyle angulaire en C₁₀, présente deux pics à 2145 et 2153 cm^{-1} . HOUSE et KRAMAR [130] obtiennent deux pics à 2150 et 2120 cm^{-1} pour un deutérium axial dans la méthyl-2 cyclohexanone conformément à la description de BEARD, DJERASSI, ELLIOT et TAO [122] qui indiquent que la méthyl-2 cyclohexanone existe sous forme chaise et forme croisée : la présence de ces deux isomères conformationnels suffit à expliquer la présence des deux signaux précédemment cités pour un deutérium en position axiale. En dehors de ces "confrontations favorables" nous devons signaler les difficultés que présentent pour nous les deutéro-cholestanes. La présence de deux signaux C-D dans le cas du deutéro-3- α cholestane à 2155 et 2171 cm^{-1} et dans le deutéro-3- β -cholestane à 2129 et 2155 cm^{-1} n'est pas compatible avec notre interprétation et faute de structures analogues pour développer la discussion nous ne pensons pas possible de fournir une explication.

Nous avons suggéré au cours de la discussion précédente (dans le cadre de deux hypothèses 1/ Libre rotation du groupement méthyle 2/ Rotation "empêchée") que la présence des deux pics d'absorption infrarouge associés à la vibration C-D de l'acétone monodeutériée était due aux positions relatives de l'oxygène et du deutérium (deutérium "perturbé" ou "non perturbé"). Nous allons maintenant examiner plus en détail cette suggestion et critiquer l'association de ces deux pics aux interactions du groupement carbonyle et du vibreur C-D. Pour ce faire nous allons construire sur la base d'un modèle simple, la courbe d'absorption infrarouge associée à la vibration C-D de l'acétone monodeutériée et la comparer à la courbe expérimentale dans le cadre de trois hypothèses principales subdivisées en cinq éventualités 1, 2a, 2b, 3a, 3b :

1/ Libre rotation parfaite des groupements méthyle autour de la liaison carbone-carbone qui rend également accessibles toutes les conformations.

2/ Rotation "empêchée" c'est-à-dire positions "privilégiées exclusives" pour les atomes de deutérium et ceci dans deux cas :

2a - L'oxygène est plus "gros" que le groupement méthyle et fixe les positions "privilégiées" du deutérium c'est-à-dire que nous aurons deux deutériums à 60° et un deutérium à 180° .

2b - Le groupement méthyle est plus "gros" que l'oxygène et de ce fait nous avons un deutérium à 0° de l'oxygène et deux deutériums à 120° .

3/ Rotation "gênée" c'est-à-dire équilibre conformationnel avec peuplement de toutes les conformations accessibles dans la mesure permise par l'énergie qui leur est associée (BOLTZMANN) et ceci dans deux cas :

3a - "Oxygène gros"

3b - "Méthyle gros".

Cette attitude nous laisse espérer une réponse à la question de savoir s'il faut admettre des isomères rotationnels fortement privilégiés pour rendre compte du dédoublement des fréquences du vibreur C-D de l'acétone monodeutériée ou si la libre rotation est compatible avec lui ; et, d'une façon plus générale, si les seules données géométriques d'une molécule peuvent, dans certains cas, rendre compte du dédoublement des fréquences d'un vibreur unique.

Nous allons tout d'abord présenter et discuter notre modèle et la méthode d'évaluation des populations que nous avons utilisés.

Pour rendre compte de l'interaction de la charge négative portée par l'atome d'oxygène du carbonyle sur la fréquence du vibreur C-D l'hypothèse la plus simple possible nous semble être que la fréquence des vibreurs C-D est reliée à la distance OD (distance séparant l'atome d'oxygène et l'atome de deutérium par une relation en $1/OD^n$. A vrai dire selon la littérature nos connaissances restent très limitées sur la valeur de n comme d'ailleurs sur la justification théorique d'un déplacement vers les hautes fréquences par la perturbation. Ce dernier point est très généralement accepté [40, 45, 71, 107](*) et présenté comme une constatation expérimentale. Un des efforts pour clarifier la question [136] justifie théoriquement cette constatation en utilisant un modèle très simple ; cette justification approximative simple relie $\Delta\nu$ (différence de fréquence exprimée en cm^{-1} entre la fréquence libre et la fréquence perturbée) à ΔK (K étant la constante de force) et de ce fait exprime $\Delta\nu$ en $1/OD^3$. C'est cette valeur particulière de n que nous avons choisie pour nos calculs qu'il ne nous semblait pas impératif de faire pour plusieurs valeurs de n.

Le fait de relier la fréquence C-D à la distance OD par une relation en $1/OD^3$ est dans une certaine mesure arbitraire et approximatif (il néglige en particulier l'angle d'orientation du dipôle par rapport à la direction dipôle-charge négative et il implique une certaine hypothèse sur l'action des charges) mais il a l'avantage essentiel à nos yeux d'introduire la notion de molécules également perturbées à côté de la notion de molécules également possibles. Il est à remarquer que le carac-

(*) Du fait de l'absence de renseignements sur la perturbation créée par un groupement carbonyle sur la fréquence des vibreurs CH en α , nous avons utilisé les renseignements concernant la perturbation des fréquences carbonyle par un halogène en α dans le cas des halogènes α cétones.

tère arbitraire de cette relation en $1/OD^3$ ne modifie pas l'essentiel de nos conclusions : toute autre hypothèse en $1/OD^n$ introduirait la notion de peuplement invoquée ci-dessus ce qui est essentiel pour ces conclusions. Notre façon de poser le problème est un peu plus détaillée et précise que les - mais pas fondamentalement différente - approximations déjà utilisées avec succès : il a été posé d'une façon analogue pour expliquer le dédoublement des fréquences carbonyle dans les halogéno-2 cétones ; des analyses référenciées [71, 31, 70] au début de la discussion précédente il ressort que ce dédoublement est attribuable avec vraisemblance aux interactions électrostatiques entre le carbonyle et l'halogène.

Par analogie avec les déplacements des bandes carbonyle dans le cas des halogéno-2 cétones et par cohérence avec notre description précédente nous allons désigner par fréquence normale (ν_n) la fréquence à 2183 cm^{-1} (c'est-à-dire qu'elle correspond à l'interaction minimum entre l'atome d'oxygène et le vibreur C-D) ; nous désignons la distance OD correspondant à la fréquence normale par OD_n et par fréquence perturbée (ν_p) celle à 2217 cm^{-1} (qui correspond à l'interaction maximum). Les fréquences des vibreurs C-D peuvent alors se formuler de la façon suivante ;

$$\nu = f(\alpha) = \nu_n + k \left(\frac{1}{OD^3} - \frac{1}{OD_n^3} \right)$$

ce qui devient dans le cas de l'acétone monodeutériée en exprimant les fréquences en cm^{-1} .

$$\nu = 2152,4 + 1130 (8,91 - 2,17 \cos \alpha)^{-3/2}$$

Cette expression de ν en fonction de α précise bien notre modèle : elle nous permet d'associer à tout angle α définissant la position de l'atome de deutérium une fréquence ν du vibreur C-D.

D'autre part pour adopter une structure de la molécule d'acétone les données de diffraction électronique et de spectroscopie de microonde [106, 21, 116, 67] ne sont pas à nos yeux entièrement suffisantes ; elles laissent notamment dans l'ombre la répartition des molécules entre les diverses conformations y compris celles qui sont "empêchées" ou "gênées", d'autant plus que l'incidence sur cette répartition du choix d'une barrière à "trois trous" ou celui d'une barrière à "six trous" est considérable et n'apparaît pas de façon précise dans les articles précédemment cités. Nous rattachons à cette utilisation difficile les publications récentes [78, 138] sur l'acétaldéhyde et la méthyl vinyl cétone. Aussi dans la description des populations que nous avons schématisées page 28 nous avons envisagé toutes les possibilités de rotation-libre, gênée, empêchée des groupements méthyle. Pour la rotation "empêchée" la représentation est évidente et nous y revenons d'ailleurs ci-dessous. Pour obtenir la description des populations des molécules d'acétone dans le cas d'une rotation "gênée" nous avons utilisé la formule de BOLTZMAN(*) :

$$N = N_0 \exp \frac{E(\alpha)}{RT}$$

que nous avons intégrée en fonction de α ; ce sont les courbes intégrées qui sont représentées page 28. Les schémas III, IV, V, VI décrivent les populations de molécules d'acétone dans le cas de la rotation gênée(**) en admettant la conformation "CH₃ gros" favorisée, les schémas VII à X décrivent les populations dans les mêmes conditions de rotation "gênée" mais en admettant la conformation "oxygène gros" favorisée. A la page 28 nous avons en outre représenté les populations de molécules d'acétone dans le cas de la libre rotation (schéma I) et de la rotation "empêchée" (schéma II) en supposant l'équipement des formes privilégiées. L'examen des schémas représentés page 28 entraîne les remarques suivantes :

- La population des molécules dans le cas d'une rotation "gênée" - barrière de potentiel à 3 kcal à "trois trous" (III et VII) est très proche de la population des molécules dans le cas de la rotation "empêchée" (II).

- La population des molécules dans le cas de la rotation "gênée" - barrière de potentiel de 0,9 kcal à "six trous" (VI et X) est très proche de la population des molécules dans le cas de la libre rotation (I).

(*) Les calculs ont été faits en prenant pour forme de la barrière à "trois trous" $E_0 = E/2 (1 - \cos 3 \alpha)$ et $E_0 = E/2 (1 - \cos 6 \alpha)$ pour la barrière à "six trous".

(**) Les valeurs de 0,9 kcal et 3 kcal ont été choisies car elles correspondent aux valeurs généralement admises pour la hauteur de la barrière de potentiel dans l'acétone et dans l'éthane [126].

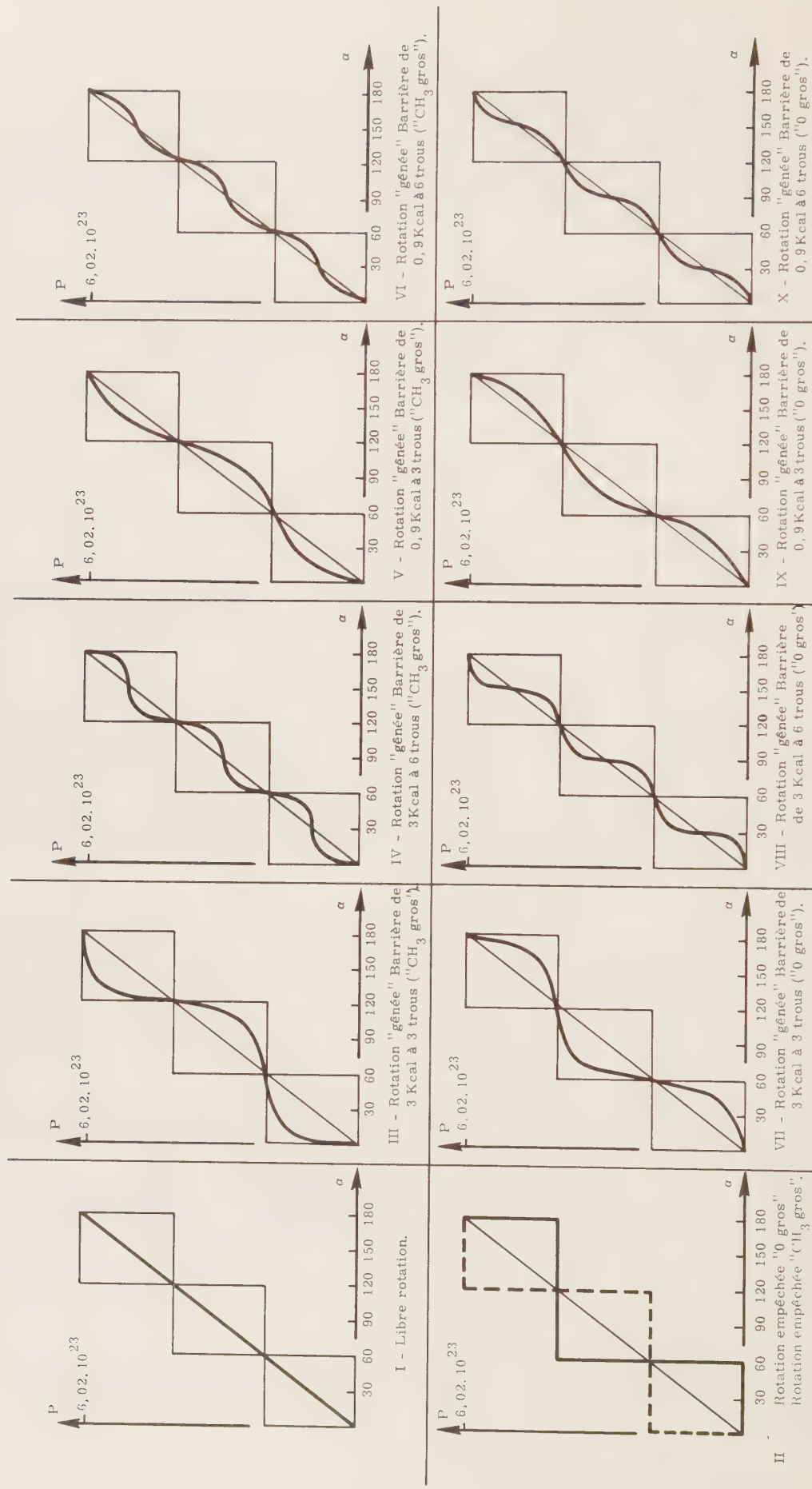


Tableau II : Description des populations de molécules d'acétone, contenues dans une mole, dans diverses hypothèses simplifiées de rotation.



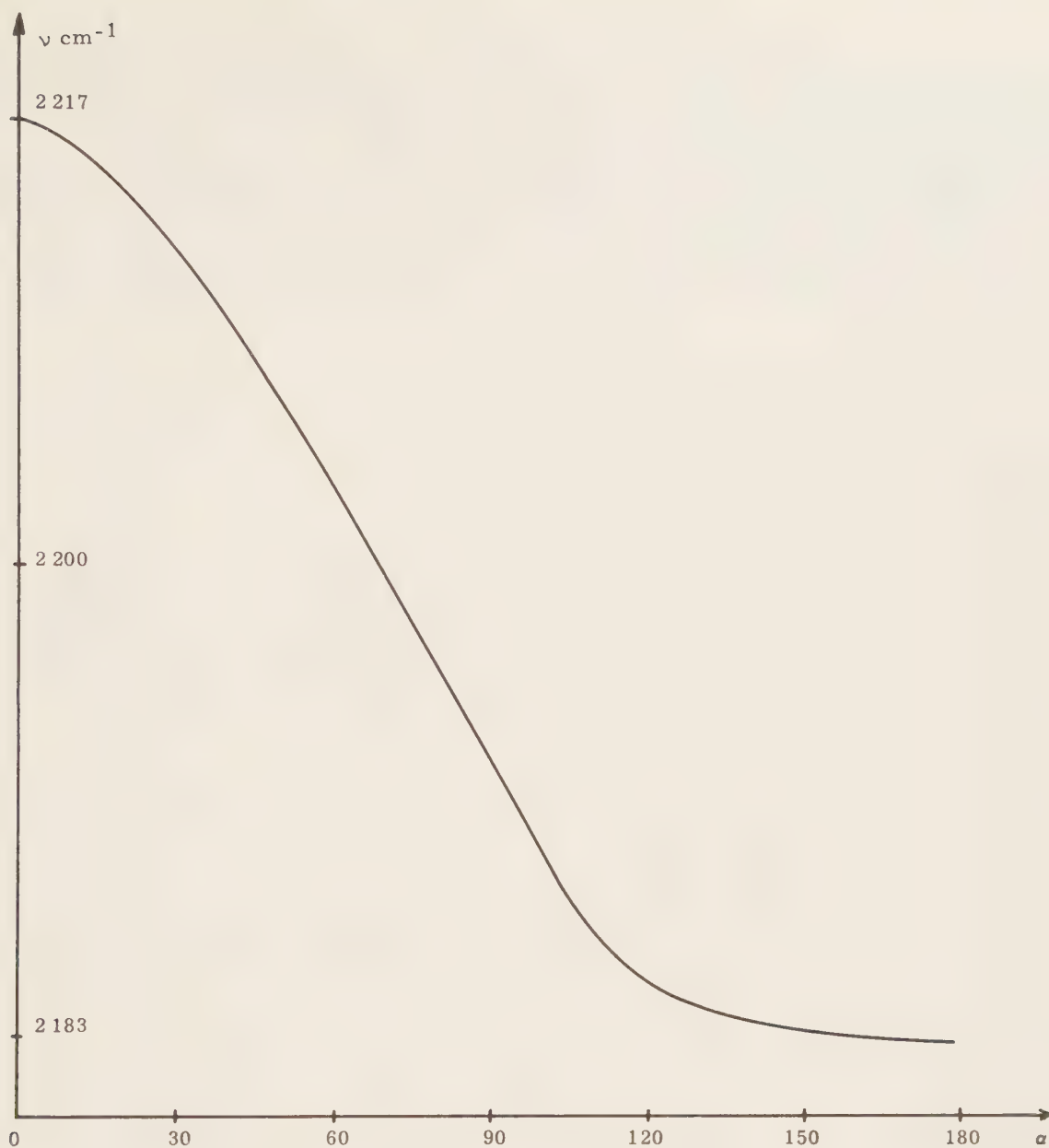


Schéma VIII : Représentation graphique de $\nu = f(\alpha) = 2152,4 + 1130 (8,91 - 2,17 \cos \alpha)^{3/2}$.

Reste à procéder à l'évaluation des populations en atomes de deutérium dans l'acétone mono-deutériée.

Dans le cas de la libre rotation des groupements méthyle autour de la liaison carbone-carbone l'atome de deutérium décrit un cercle et la population P des atomes de deutérium décomptés lorsqu'on arrive à l'angle au centre α est proportionnelle à cet angle on a :

$$P = k\alpha$$

c'est-à-dire que pour une petite variation $d\alpha$ de α la population est indépendante de α :

$$dP = k d\alpha$$

La courbe en trait plein du schéma IX traduit cette situation. Ce même schéma comporte en traits discontinus l'évaluation des populations dans l'hypothèse d'une rotation "empêchée" "méthyle gros" avec équipeuplement des trois positions privilégiées et en traits pointillés l'évaluation des populations dans l'hypothèse d'une rotation "empêchée" "oxygène gros" avec équipeuplement des trois positions privilégiées.

Nous allons tout d'abord étudier le cas de la libre rotation des groupements méthyle. La courbe représentant les variations de $\nu = f(\alpha)$ est donnée page 29. Elle suggère que les fréquences élevées (voisines de 2217 cm^{-1}) et les fréquences faibles (voisines de 2183 cm^{-1}) sont plus peuplées que les fréquences intermédiaires mais exige des précisions à ce sujet.

Nous avons vu que dans le cas de la libre rotation pour une petite variation $d\alpha$ de α la population en atomes de deutérium est indépendante de α :

$$dP = k d\alpha$$

Il nous faut maintenant évaluer le peuplement des différentes fréquences de la relation $\nu = f(\alpha)$
Comme évidemment :

$$d\nu = f'(\alpha) d\alpha$$

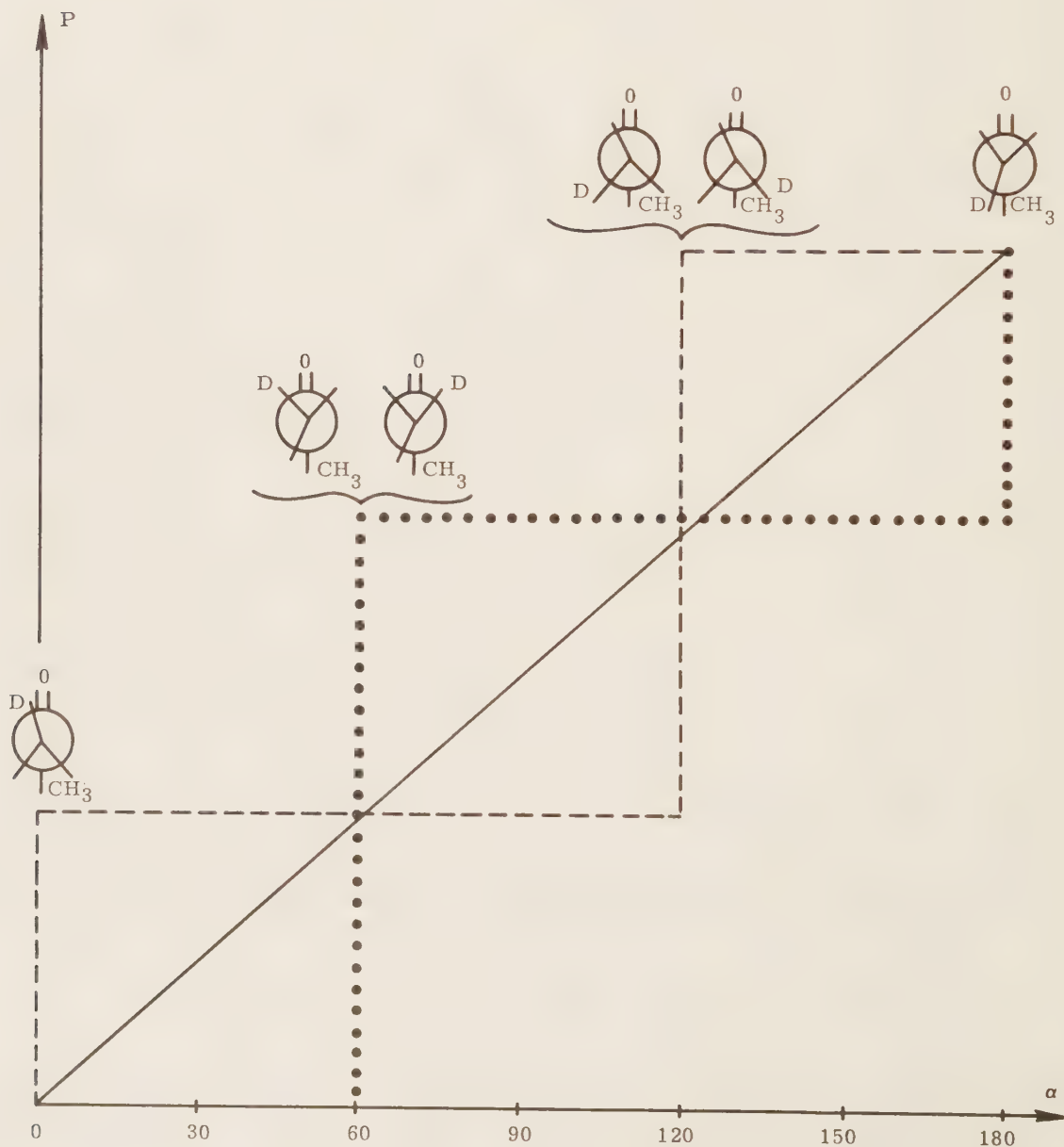


Schéma IX : Représentation graphique de $P = k \alpha$.

Nous pouvons écrire :

$$\frac{dP}{d\nu} = k/f'(\alpha) = kA (8,91 - 2,17 \cos\alpha)^{5/2} \sin\alpha$$

Cette expression définit une densité de population de vibreurs C-D pour une fréquence ν quelconque et l'exprime en fonction de α .

A l'aide de la relation $\nu = f(\alpha)$ nous avons la possibilité d'exprimer et de représenter cette densité de population de vibreurs C-D en fonction de ν . La représentation graphique de $dP/d\nu = f(\nu)$, est donnée ci-dessous. Cette courbe apporte les précisions requises par la suggestion ci-dessus sur le peuplement des différentes fréquences.

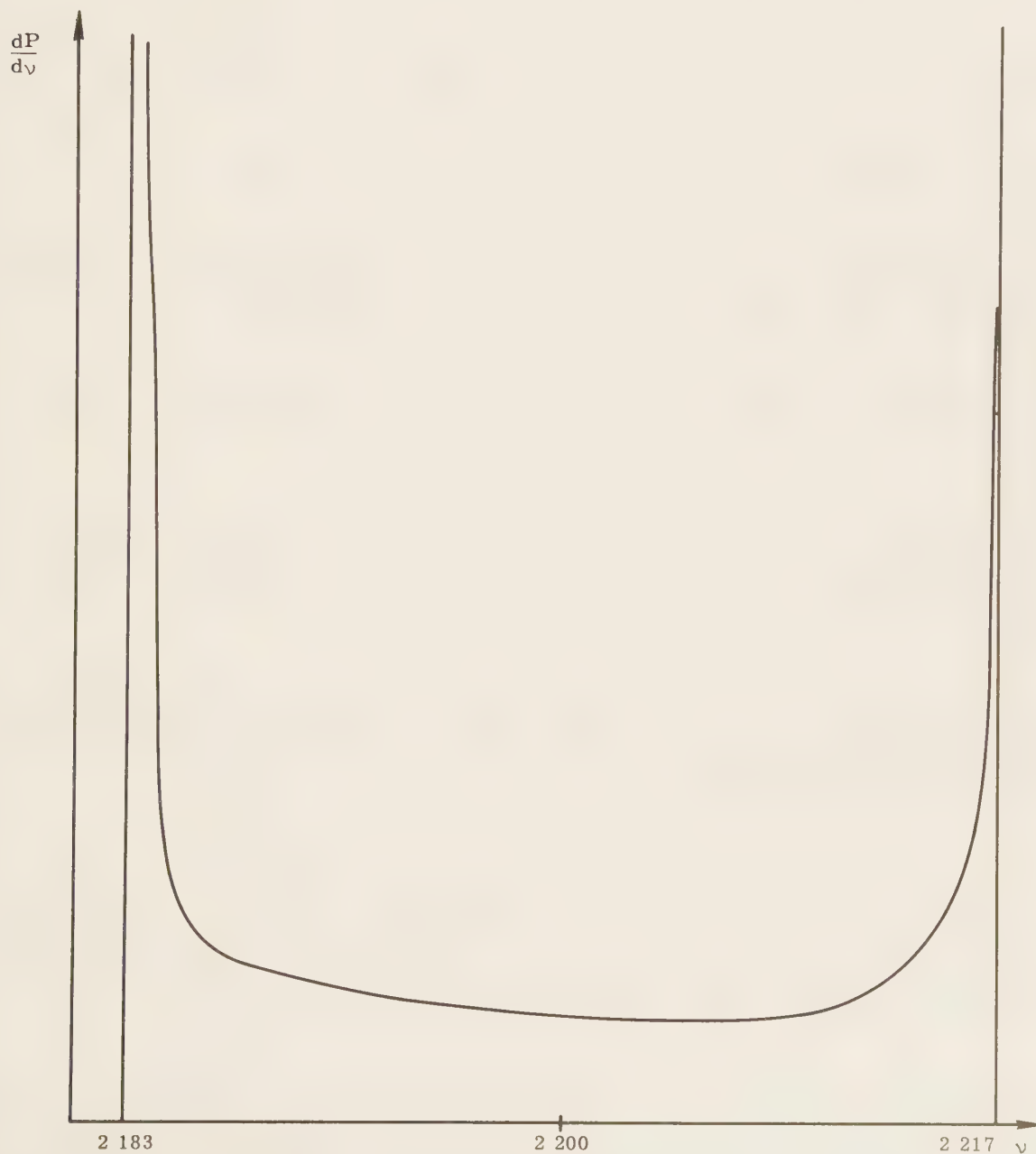


Schéma X : Représentation graphique de $dP/d\nu = f(\nu)$.

Pour construire la courbe d'absorption infrarouge associée à la vibration C-D selon ce modèle nous supposons (ce n'est évidemment qu'une hypothèse la plus simple possible) que l'intensité absorbée associée à une fréquence ν est proportionnelle au nombre de vibreurs vibrant à cette fréquence et chaque vibreur absorbe la même intensité. Une formule empirique simple et s'adaptant bien à notre problème [36, 115] pour représenter la bande d'absorption d'un vibreur est :

$$\text{Log } (I_0/I) = a/(\nu - \nu_{\max})^2 + b^2$$

avec $\text{Log } (I_0/I)_{\max} = a/b^2$ et $2b = \Delta\nu_{1/2}$

Dans cette formule I est l'intensité transmise, si nous désignons par I_A l'intensité absorbée nous avons :

$$I_0/I - I_A = e^{\frac{a}{(\nu - \nu_{\max})^2 + b^2}}$$

donc

$$I_A = I_0 \left(1 - e^{-\frac{a}{(\nu - \nu_{\max})^2 + b^2}} \right)$$

Cette expression représente l'intensité absorbée par un vibreur C-D, l'intensité absorbée associée à une fréquence ν_i quelconque $(I_A)_{\nu_i}$ sera composée de termes du type ci-après :

$$(dP/D\nu)_{\nu_i} I_0 \left(1 - e^{-\frac{a}{(\nu - \nu_i)^2 + b^2}} \right) d\nu$$

qu'il suffira de sommer entre ν_n et ν_p pour traduire l'influence d'une fréquence quelconque sur la fréquence ν_i . L'intensité absorbée par une fréquence ν_i quelconque sera donc :

$$(I_A)_{\nu_i} = I_0 \int_{\nu_n}^{\nu_p} dP/d\nu \left(1 - e^{-\frac{a}{(\nu - \nu_i)^2 + b^2}} \right) d\nu$$

Il suffit d'intégrer cette expression pour obtenir la courbe schématisée page 33 qui représente donc le spectre "calculé" associé à la vibration C-D de l'acétone monodeutériée dans le cadre de l'hypothèse de la libre rotation des groupements méthyle et du modèle adopté. Il est à remarquer que cette courbe est raisonnablement voisine du spectre expérimental.

- Dans le cas de l'hypothèse de la rotation "empêchée" c'est-à-dire "positions privilégiées exclusives" pour les deutériums nous avons envisagé les deux cas explicités précédemment :

- . deux deutériums à 60° de l'oxygène, un deutérium à 180°.
- . un deutérium à 0° de l'oxygène, deux deutériums à 120°.

En conservant les mêmes conventions et approximations que précédemment (dans le cas de la libre rotation) nous avons pu construire (beaucoup plus facilement du point de vue mathématique) les courbes schématisées page 34. Ces courbes d'absorption sont d'ailleurs très différentes de la courbe expérimentale.

- La complexité du traitement mathématique de l'hypothèse de la rotation "gênée" ne nous a pas permis de la réaliser de façon aussi complète que les précédentes. Mais pour avoir des renseignements dans ce cas de rotation nous avons considéré que nous avions un équilibre entre les conformations "oxygènes gros" et "méthyle gros" les proportions de ces deux isomères étant données par la formule de BOLTZMANN :

$$\frac{N_1}{N_2} = \exp \frac{\Delta E}{RT}$$

Pour des raisons déjà invoquées nous avons pris en considération une différence d'énergie entre ces deux formes de 0,9 kcal ce qui donne des proportions d'isomères de 82 % et 18 %. En conservant les mêmes conventions et approximations que dans le cas de la libre rotation nous avons pu construire les courbes schématisées page 35. Ces courbes sont nettement différentes de la courbe expérimentale, la considération d'un équilibre conformationnel faisant apparaître selon notre modèle une troisième bande.

Donc quelle que soit l'hypothèse -rotation "empêchée" ou libre rotation des groupements méthyle nous pouvons présenter un modèle relativement simple reliant la présence des deux pics d'absorption infrarouge associés à la vibration C-D dans le cas de l'acétone monodeutériée aux interactions du carbonyle et du vibreur C-D. Notre modèle laisse aussi prévoir la multiplicité des bandes lorsqu'on considère un équilibre conformationnel. D'autre part le fait que le spectre

"calculé" dans le cadre de l'hypothèse de la libre rotation des groupements méthyles soit très voisin du spectre expérimental est à nos yeux une indication pour que cette hypothèse soit la plus proche de la réalité.

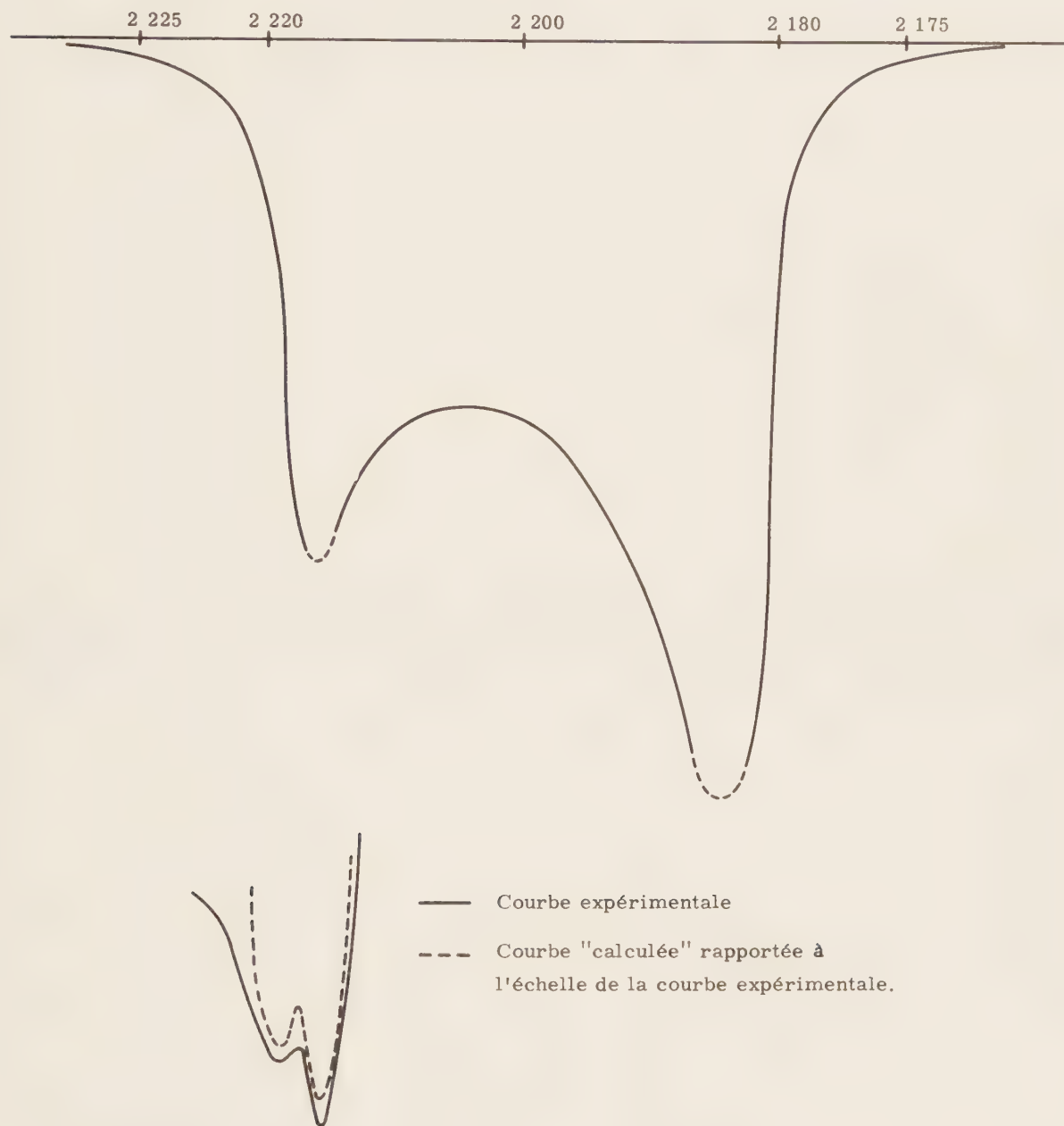


Schéma XI : Spectre "calculé" dans l'hypothèse de la libre rotation.

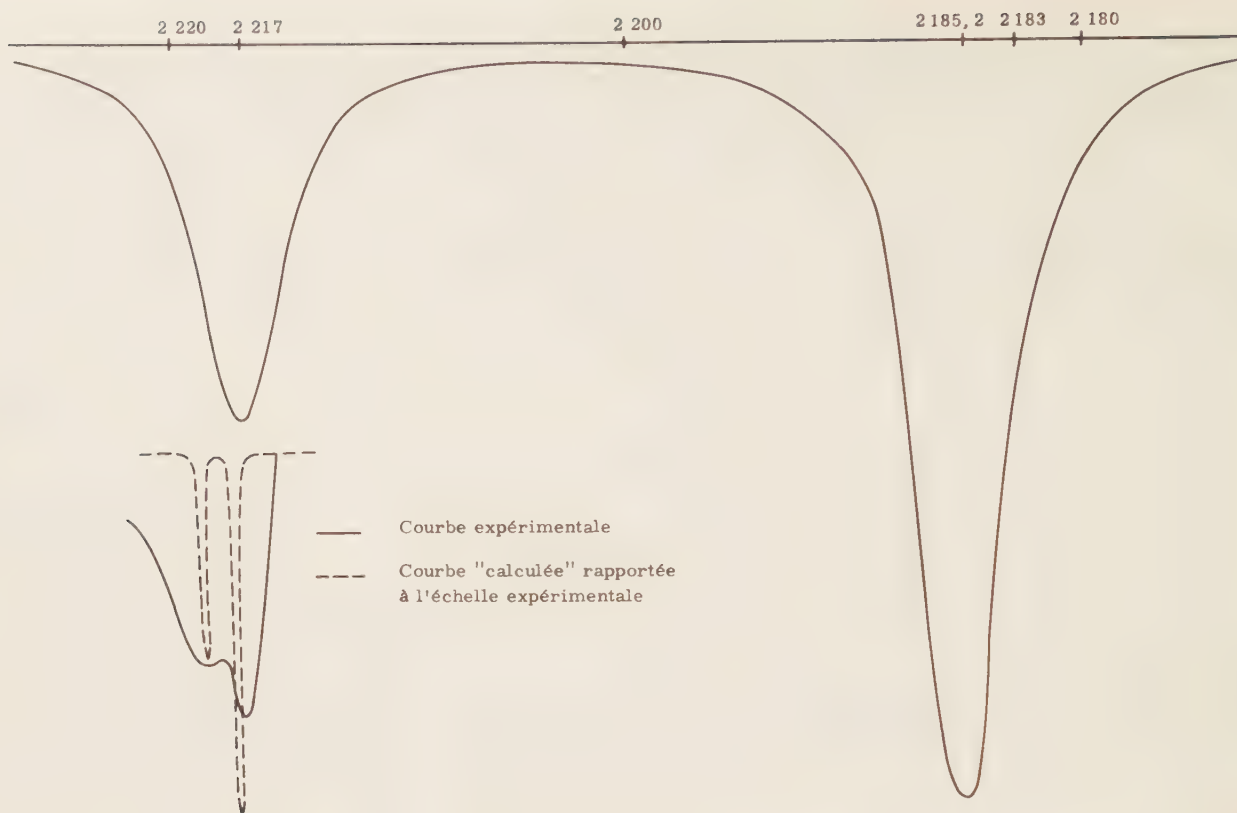


Schéma XII : Spectre "calculé" dans l'hypothèse d'une rotation "empêchée" (méthyle gros).

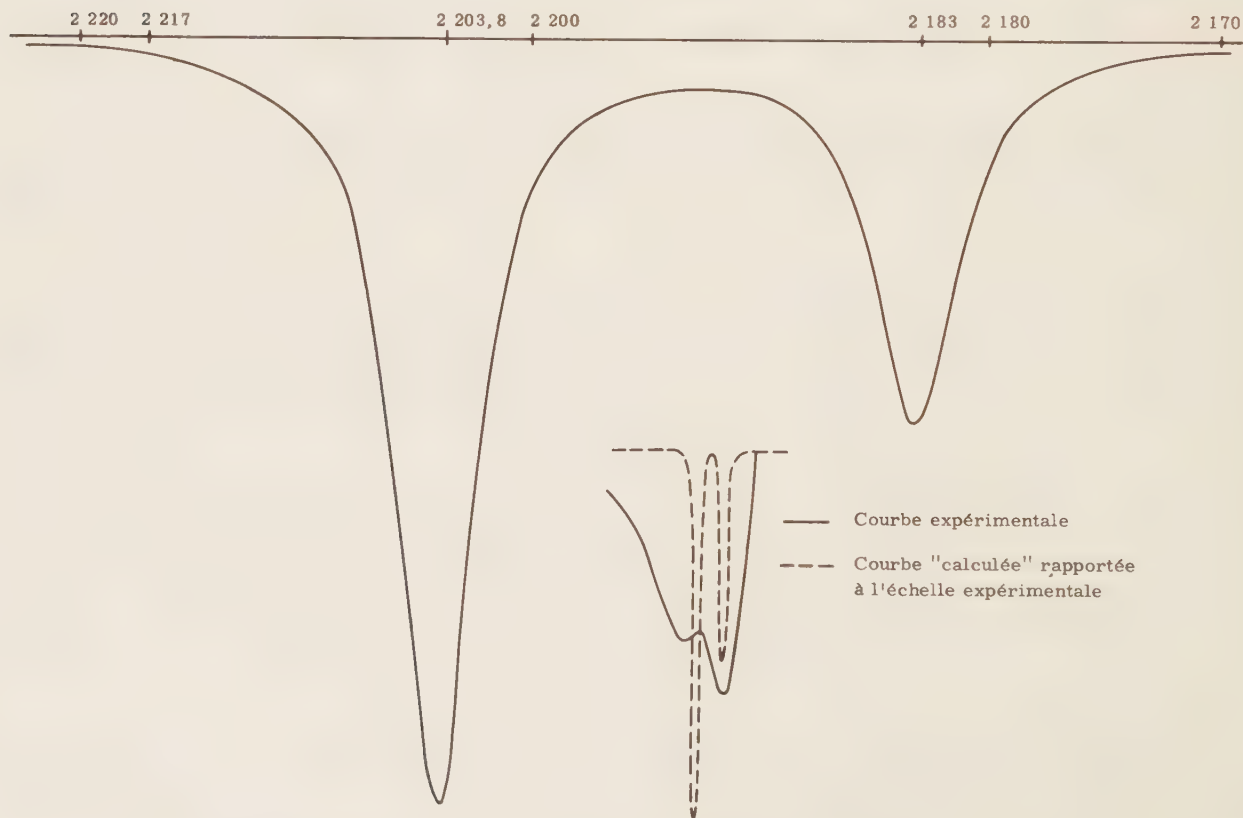


Schéma XIII : Spectre "calculé" dans l'hypothèse d'une rotation "empêchée" ("oxygène gros").

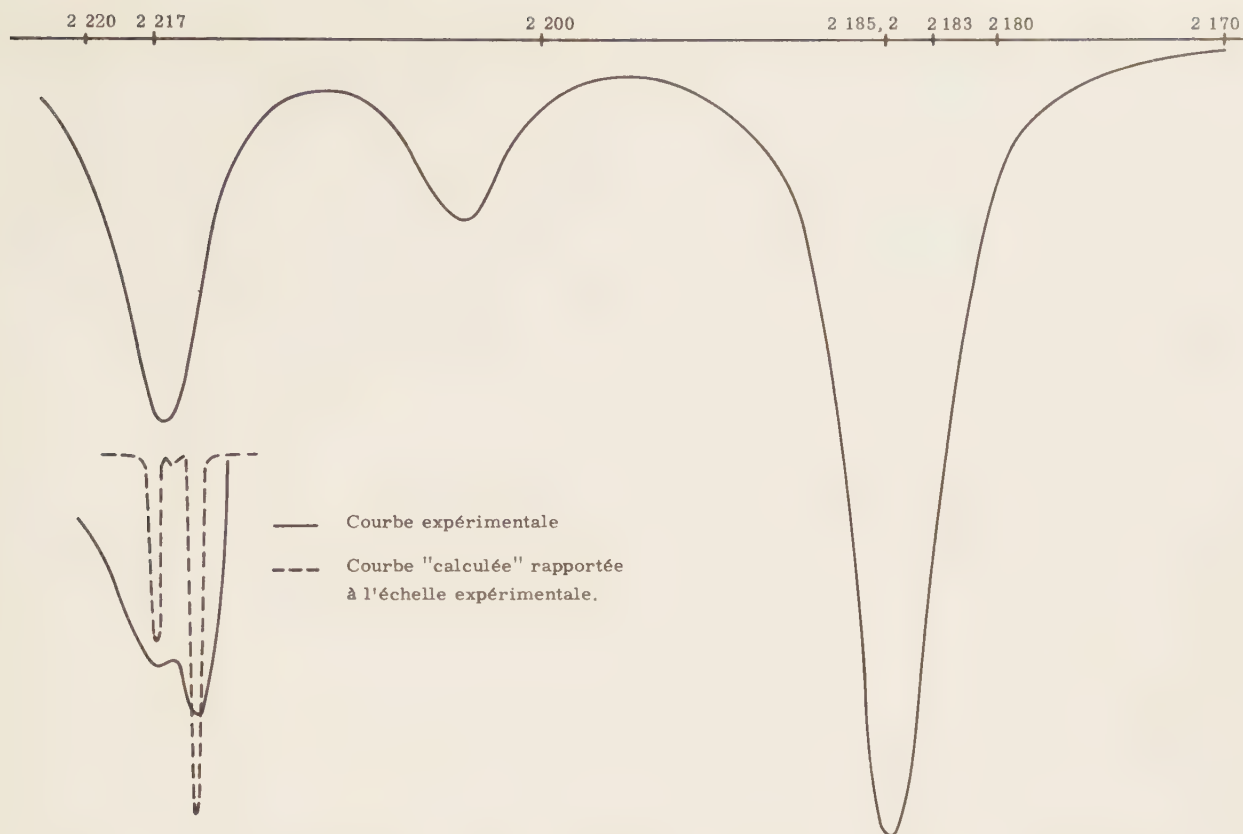


Schéma XIV : Spectre "calculé" dans l'hypothèse d'une rotation "gênée" ("Méthyle gros").

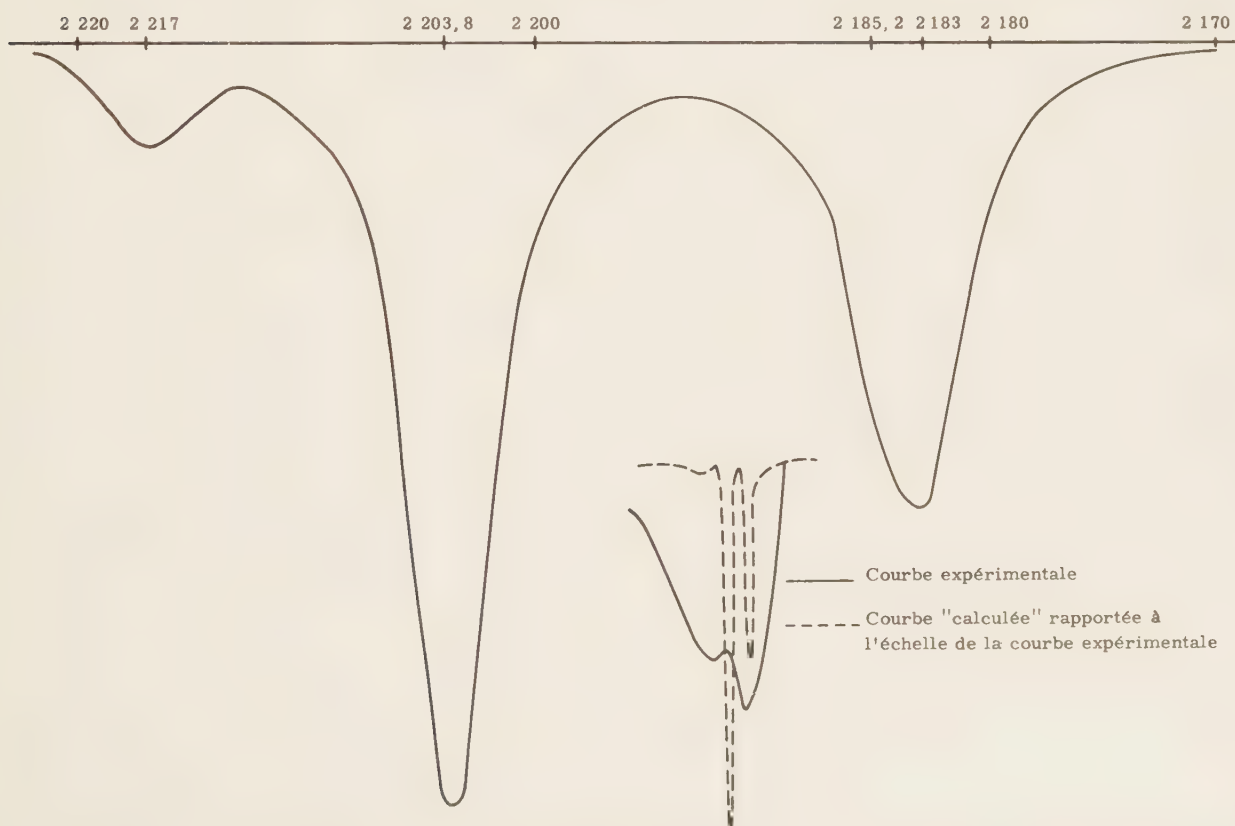


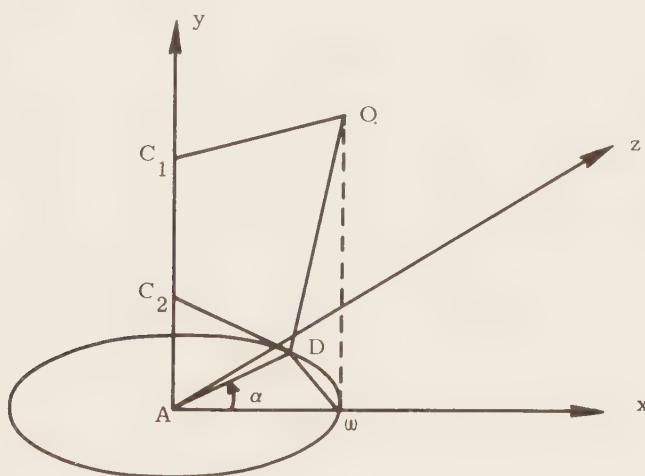
Schéma XV : Spectre "calculé" dans l'hypothèse d'une rotation "gênée" ("Oxygène gros").

En conclusion, nous pensons que l'étude des fréquences infrarouges données par un atome de deutérium dans une molécule est une méthode intéressante d'analyse conformationnelle. Il semble qu'il faille attribuer une seule fréquence à un atome de deutérium dont la position est bien déterminée dans une molécule de structure rigide. Il ressort de notre étude que la flexibilité des molécules est un phénomène général même pour les cycles pentaniques. Notre méthode peut d'autre part donner une indication grossière sur l'existence et le peuplement des formes privilégiées en comparant les coefficients d'extinction apparents des deux pics C-D "perturbé" et C-D "non-perturbé"; par exemple l'examen du spectre de l'acétone monodeutériée dans la région $2100-2200\text{ cm}^{-1}$ semble indiquer qu'il n'y a pas d'isomère sensiblement privilégié (conformité avec le spectre expérimental du spectre "calculé" sur la base de l'équiprobabilité de peuplement des différentes formes) la comparaison des spectres de la cyclopentanone et de l' α -indanone dans cette même région semble indiquer une flexibilité relative de la première et une plus grande rigidité de la seconde.

ANNEXE : DETAIL DES CALCULS

Modèle et calcul de la distance OD

Le modèle utilisé pour réaliser ce calcul est schématisé ci-dessous :



C_1O représente le groupement carbonyle

C_2 l'atome de carbone du groupement méthyle

D l'atome de deutérium

A le centre du cercle décrit par l'atome de deutérium lors de la rotation du groupement méthyle autour de la liaison C_1C_2

ω la projection de O sur Ax

ω (projection de O sur Ax) "tombe" sur le cercle de centre A dans le cadre des données classiques [92] suivantes :

$$C-H = C-D = 1,10 \text{ \AA} ; C-C = 1,55 \text{ \AA} ; C-O = 1,23 \text{ \AA} ; \widehat{CCO} = 121^\circ 5' ; \widehat{CCH} = \widehat{CCD} = 109^\circ 5'.$$

On a donc :

$$OD^2 = O\omega^2 + \omega D^2$$

$$\omega D^2 = AD^2 + A\omega^2 - 2 AD \cdot A\omega \cos \alpha$$

ce qui donne tous calculs faits :

$$OD^2 = 8,91 - 2,17 \cos \alpha$$

INTEGRATION

L'intégration de l'expression

$$(I_A)_{\nu_1} = \int_{\nu_n}^{\nu_p} dP/d\nu \left(1 - e^{-\frac{a}{(\nu-\nu_1)^2+b^2}} \right) d\nu$$

n'est pas réalisable simplement : nous avons dû intégrer par point. Pour que cette intégration ait un sens il nous fallait vérifier mathématiquement que l'intégrale était finie (problème des limites) dans l'intervalle considéré ; en effet d'après la signification physique des grandeurs manipulées ce caractère fini était prévisible mais la vérification mathématique nous fournissait un test d'auto-cohérence. D'autre part, il était nécessaire de connaître l'allure de la courbe $dP/d\nu = f(\nu)$ au voisinage des asymptotes.

PROBLEME DES LIMITES

Le problème est de savoir si l'intégrale est finie aux bornes ν_n et ν_p . Soit M la valeur maximum $1 - e^{-\frac{a}{(\nu-\nu_1)^2+b^2}}$ nous pouvons écrire :

$$(I_A)_{\nu_1} < M \int_{\nu_n}^{\nu_p} \frac{dP}{d\nu} d\nu$$

que l'on peut écrire :

$$(I_A)_{\nu_1} < M \int_0^\pi \frac{dP}{d\nu} \frac{d\nu}{d\alpha} d\alpha$$

Or :

$$\frac{dP}{d\nu} = \frac{A}{\sin\alpha} (8,91 - 2,17 \cos\alpha)^{5/2}$$

de l'expression $\nu = 2152,4 + 1130 (8,91 - 2,17 \cos\alpha)^{-3/2}$

en posant :

$$C = \left(\frac{1}{1130} \right)^{-2/3} \quad \text{et} \quad D = 2152,4$$

On tire :

$$\frac{d\nu}{d\alpha} = \frac{2,17 \sin\alpha}{2/3 C (\nu - D)^{-5/3}}$$

d'où l'on peut écrire :

$$(I_A)_{\nu_1} < \frac{3M}{2C \cdot A} \int_0^\pi (8,91 - 2,17 \cos\alpha)^{5/3} (\nu - D)^{5/3} d\alpha$$

Les quantités $(8,91 - 2,17 \cos\alpha)^{5/2}$ et $(\nu - D)^{5/3}$ sont des quantités finies dans l'intervalle $0-\pi$ donc l'intégrale a une valeur finie.

ALLURE DE LA COURBE $\frac{dP}{d\nu} = f(\nu)$ au voisinage des asymptotes.

Pour calculer la courbe et dessiner son allure au voisinage des asymptotes nous avons utilisé les développements limités.

Pour α voisin de π

$$\alpha = \pi - x \longrightarrow \cos\alpha = -1 + \frac{x^2}{2} \quad \text{et} \quad \sin\alpha = x$$

ce qui entraîne :

$$\nu = 2183 + 4,50 x^2$$

et

$$1/f(\alpha) = \frac{410}{x} (1 - 0,245 x^2)$$

expressions qui permettent de calculer avec une bonne approximation la forme de la courbe $dP/d\nu = f(\nu)$ entre 2184 et 2183 cm^{-1} .

Pour α voisin de 0

$$\alpha = 0 \longrightarrow \cos\alpha = 1 - \frac{u^2}{2} \quad \sin\alpha = u$$

ce qui entraîne :

$$\nu = 2217 - 16.6 u^2$$

et

$$1/f'(\alpha) = 118 (1 + 0.40 u^2)$$

expressions qui permettent de calculer l'allure de la courbe entre 2216 et 2217 cm^{-1} .

INTEGRATION

Sachant que l'intégrale est finie dans l'intervalle $\nu_n - \nu_p$ et connaissant l'allure de la courbe $dP/d\nu = f(\nu)$ au voisinage des asymptotes nous pouvons donc intégrer par point. Pour cela il suffit

de construire la courbe de variation de $\frac{dP}{d\nu} \left(1 - e^{-\frac{a}{(\nu-\nu_1)^2+b^2}}\right)$ entre ν_n et ν_p , et de planimétrer (*) ensuite l'aire comprise entre la courbe, l'axe des fréquences et les limites pour obtenir la valeur $(I_A)_{\nu_1}$.

Pour obtenir la forme de la courbe en deçà de 2183 cm^{-1} et au delà de 2217 cm^{-1} nous avons considéré que les absorptions dans ces zones étaient simplement dues à l'influence des fréquences comprises entre 2183 et 2217 cm^{-1} .

En utilisant pour déterminer les constantes de l'expression $e^{-\frac{a}{(\nu-\nu_1)^2+b^2}}$ les valeurs trouvées(**) pour la bande C-D du D_1 chlorure d'isopropyle(***) $(\log(I_o/i)_{\text{max}} = 0.540 = a/b^2 \text{ et } \Delta\nu_{1/2}=2b=4 \text{ cm}^{-1})$ nous avons obtenu les résultats suivants :

$\nu \text{ cm}^{-1}$ 2170 - 2175 - 2180 - 2183 - 2184 - 2185 - 2190 - 2200 - 2203,8 - 2208 - 2213 - 2217 - 2219 - 2225 - 2230.

I_A 65 - 170 - 850 - 2850 - 2712 - 2520 - 2130 - 1450 - 1420 - 1490 - 1730 - 1850 - 662 - 130 - 38.

A l'aide de ces points nous avons pu tracer la courbe dessinée page 33.

ETUDE DES POSITIONS "PRIVILEGIEES"

Premier cas : 2 Deutériums à 60° de l'oxygène "Oxygène gros"
1 Deutérium à 180° de l'oxygène

$$\alpha = 60^\circ \longrightarrow \nu = 2203,8 \text{ cm}^{-1} \longrightarrow dP/d\nu_{2203,8} = 2$$

$$\alpha = 180^\circ \longrightarrow \nu = 2183 \text{ cm}^{-1} \quad dP/d\nu_{2183} = 1$$

Pour obtenir le spectre d'absorption schématisé page 34 nous avons donc sommé graphiquement les deux courbes

$2 \left(1 - e^{-\frac{a}{(\nu-\nu)^2+b^2}}\right)$ et $1 - e^{-\frac{a}{(\nu-\nu)^2+b^2}}$ dans la zone où elles se recouvraient.

(*) Nous avons utilisé le planimètre polaire compensateur OTT type 34 Parit à bras polaire extensible (Sté Wild Paris).

(**) Résultats communiqués par M. PAILLOUS que nous remercions très vivement.

(***) Nous avons choisi cette bande car c'était la bande C-D la plus "fine" que nous connaissions et pour laquelle nous avons tous les résultats qui nous étaient nécessaires.

Deuxième cas : 1 Deutérium à 0° de l'oxygène } "Méthyle gros"
 2 Deutérium à 120° de l'oxygène }

$$\alpha = 0 \quad \nu = 2217 \text{ cm}^{-1} \quad dP/d\nu_{2217} = 1$$

$$\alpha = 120 \quad \nu = 2185,2 \text{ cm}^{-1} \quad dP/d\nu_{2185,2} = 2$$

Pour obtenir le spectre d'absorption nous avons opéré comme précédemment.

PARTIE EXPERIMENTALE

Purification des cétones

Les cétones suivantes : diéthylcétone, acétophénone, phénylétylecétone, phénylisopropylecétone, cyclopentanone, cyclohexanone ont été purifiées à partir des produits commerciaux par distillation dans une colonne CADIOT à bande tournante. La chromatographie de partition en phase vapeur n'a permis de déceler plus de 0,5 % d'impureté.

L'acétone a été purifiée selon la technique décrite dans le chapitre précédent. L' α -indanone et l' α -tétralone utilisées étaient deux échantillons de laboratoire chromatographiquement purs.

La cyclohexanedione 1-4 commerciale (produit FLUKA catégorie purum) a été utilisée telle qu'elle.

Nous avons synthétisé la diisopropylecétone selon la méthode classique par les réactions suivantes :



Elle a été purifiée et contrôlée comme indiqué ci-dessus.

Préparation des cétones monodeutériées

Elles ont été préparées selon la technique décrite dans le chapitre I page 14.

Préparation du pinacol et du pinacol dodécadeutéié

Le pinacol a été préparé par la méthode classique de R. ADAMS [10].

Le pinacol dodécadeutéié a été préparé par la même méthode en remplaçant l'acétone par de l'acétone deutériée à 99,6 % de deutérium.

Préparation de la pinacolone et de la pinacolone dodécadeutéiée

La pinacolone a été préparée par la méthode de G.A. HILL et FLOSDORF [11].

La pinacolone dodécadeutéiée a été préparée par la même technique en utilisant le pinacol dodécadeutéié et de l'acide sulfurique deutérié.

Préparation de l'H₁-tertiobutylméthylcarbinol dodécadeutéié

Il a été synthétisé par réduction à l'hydrure d'aluminium lithium de la pinacolone dodécadeutéiée dans les conditions précédemment décrites par BOTHNER [32].

Préparation du D₁-tertiobutylméthyl carbinol

Il a été obtenu par réduction au deutériure d'aluminium lithium de la pinacolone dans les mêmes conditions que la réduction à l'hydrure.

Le deutériure d'aluminium lithium a été obtenu avec un rendement de 80 % selon la technique mise au point par Melle JOSEPH après WIBERG et SCHMIDT [39]. Le rendement a été contrôlé par dosage iodométrique [33] du deutériure d'aluminium lithium.

CHAPITRE III

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA RÉACTION DE FAWORSKII A PARTIR DE COMPOSÉS DEUTÉRIÉS

INTRODUCTION

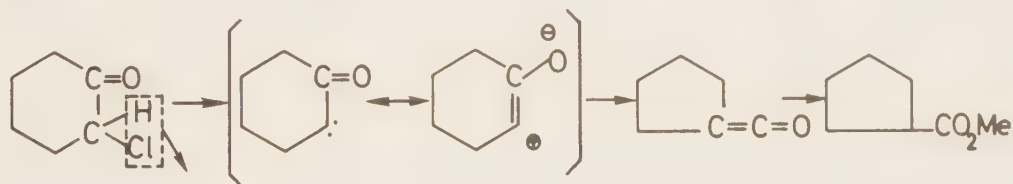
LOTFIELD en 1950 a étudié la réaction de FAWORSKII sur la chloro-2 cyclohexanone en marquant au carbone 13 le carbone en α du carbonyle et le carbone du carbonyle et a conclu à l'existence d'un intermédiaire cyclopropanique pour la formation de l'ester de régression (mécanisme page 44).

D'autre part, J. JULLIEN et A. NATTAGHE [96] ont étudié la mobilité des hydrogènes α -cétoniques (Etude cinétique de la bromation des cétones) et donnent entre autres les résultats suivants dans des conditions de catalyse basique ; les vitesses de bromation relatives rapportées à un hydrogène mobile sont de 1 pour la diéthylcétone et de 24 pour la chloro-2 diéthylcétone. Ces résultats nous amènent à constater que l'hydrogène porté par le carbone chloré doit être plus réactif (facteur 24 pour la diéthylcétone) que les autres hydrogènes ou deutériums α -cétoniques. Or le mécanisme de LOTFIELD donne aux hydrogènes alpha cétoniques portés par le carbone non chloré une plus forte réactivité qu'à l'hydrogène porté par le carbone chloré. En outre, un mécanisme satisfaisant pour la formation des produits neutres reste à dégager. Ce sont ces résultats apparemment incompatibles ou incomplets qui ont motivé l'étude présentée ici.

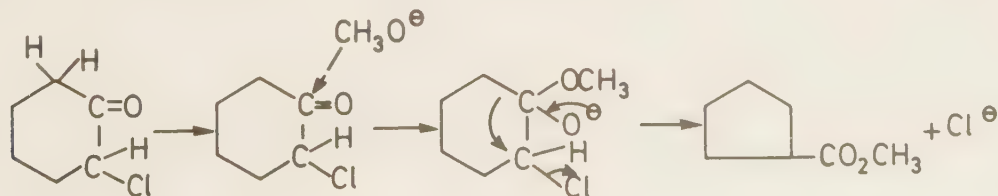
POSITION DU PROBLEME

Nous rappelons brièvement les quatre mécanismes qui ont été proposés pour rendre compte de la formation du cyclopentanecarboxylate de méthyle par action du mélange méthanol-méthylate de sodium sur la chloro-2 cyclohexanone.

1/ Le mécanisme céténique : proposé par RICHARD en 1933 [2] suppose le départ des atomes de chlore et d'hydrogène portés par le même carbone ; le carbène ainsi formé subirait un réarrangement de WOLF conduisant au cétène lequel par action du méthylate de sodium donnerait l'ester de régression. On aurait ici :

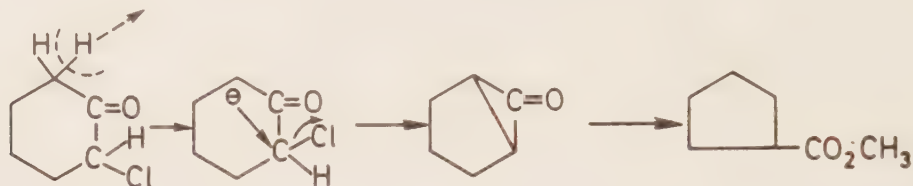


2/ Le mécanisme semi benzylique : analogue au réarrangement acide benzylique proposé par TCHOUBAR et SACKUR en 1939 [6] repris en 1959 par M. MOUSSERON, J. JULLIEN et Y. JOLCHINE [25] suppose l'attaque du carbone porteur de l'atome d'oxygène par l'ion nucléophile : cette attaque serait suivie du départ de l'ion halogène avec migration 1-2 du groupement alcoyle. On peut schématiser le mécanisme de la façon suivante :



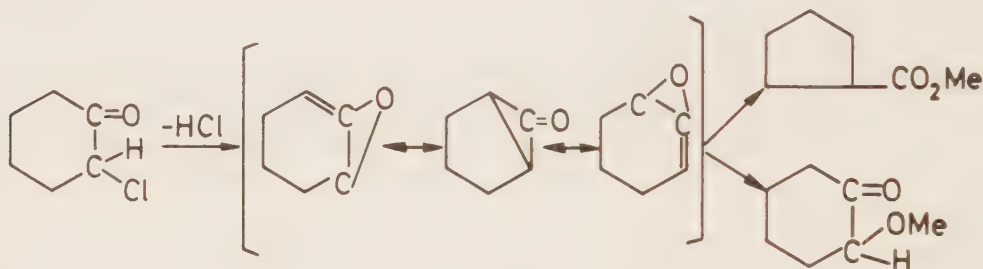
3/ Le mécanisme cyclopropanique : proposé par LOTFIELD en 1950 [55] suppose l'arrachement de l'hydrogène en alpha du carbonyle par l'ion nucléophile avec formation de carbanion ce dernier attaquant le carbone porteur de l'atome de chlore et expulsant ce dernier, la cyclopropanone intermédiaire s'ouvre dans une dernière étape pour donner l'ester de régression.

On aurait :



4/ Le mécanisme par "intermédiaire délocalisé" : proposé par de nombreux auteurs et plus récemment invoqué par W. FORT [123] suppose le départ préalable d'une molécule d'hydracide halogéné et passage par un "intermédiaire délocalisé" dont la forme cyclopropanique donnerait par action de l'ion nucléophile l'ester de régression, les autres formes donnant par action de l'alcool la méthoxycétone.

On aurait :



Nous avons pensé apporter des éléments nouveaux dans ce problème de mécanisme, caractéristique des hydrogènes α -cétoniques, en étudiant la répartition des atomes de deutérium dans le cyclopentanecarboxylate de méthyle résultant de l'action du mélange méthanol-méthylate de sodium sur la trideutério 2-6-6-chloro-2-cyclohexanone : et de l'action du mélange méthanol deutérié-méthylate de sodium sur la chloro-2 cyclohexanone.

En effet nous pouvons faire les prévisions qui sont rapportées dans le tableau III à la vue de ce tableau nous pouvons espérer par l'emploi de la spectrométrie de masse conclure à l'existence de l'un des quatre mécanismes proposés.

EXPERIMENTATION

Nous devons pour pouvoir interpréter nos résultats dans le cadre des prévisions précédentes, éviter tout risque de réaction d'échange de l'atome d'hydrogène ou de deutérium en α du carbonyle du cyclopentanecarboxylate de méthyle signalée dans le cas de l'acide cyclopropanecarboxylique par J. SALAUN et J.M. CONIA(*) [131] dans la réaction de FAWORSKII sur la chloro-2-cyclobutanone par l'eau lourde en présence de carbonate de sodium (ces auteurs signalent que cette réaction n'apparaît qu'ultérieurement et partiellement). A cet effet nous avons utilisé la technique opératoire suivante : 15 g de chloro-2 cyclohexanone dilués dans 30 cc de méthanol sont ajoutés avec agitation dans du méthylate de sodium préparé à partir de 5,2 g de sodium (2 fois la quantité

(*) Ces auteurs montrent que le mécanisme qui régit cette transposition est le mécanisme semi benzylique et que la transposition a lieu nécessairement avant tout échange H/D au stade cyclobutanone. Ce phénomène montre la très grosse différence de réactivité des hydrogènes α -cétoniques portés par le carbone chloré dans les cycles en C_4 et les cycles en C_6 .

CONDITIONS	$\text{Cyclohexanone-2-}^1\text{D}_3\text{-6-}^2\text{D}_2\text{-6-}^3\text{D}_2\text{-Cl} + \begin{cases} \text{MeO}^\ominus \\ \text{MeOD} \end{cases} \rightarrow \text{Cyclopentanecarboxylate-}^1\text{D}_3\text{-}^2\text{D}_2\text{-}^3\text{D}_2$	
MECANISME	$\text{Cyclohexanone-2-}^1\text{D}_3\text{-6-}^2\text{D}_2\text{-6-}^3\text{D}_2\text{-Cl} + \begin{cases} \text{MeO}^\ominus \\ \text{MeOH} \end{cases} \rightarrow \text{Cyclopentanecarboxylate-}^1\text{D}_3\text{-}^2\text{D}_2\text{-}^3\text{D}_2$	
CETENIQUE		
SEMI BENZYLIQUE		
CYCLOPROPANONIQUE		
INTERMEDIAIRE DELOCALISE		

Tableau III : Prévisions en supposant les espèces de départ stables, sur la répartition des atomes de deutérium dans le méthylcyclopentane carboxylate obtenu dans les conditions précisées et selon les mécanismes indiqués.

théorique) et 70 cc de méthanol anhydre ; une fois l'ajout terminé le mélange réactionnel est ramené à pH 7 par une solution étherée d'acide chlorhydrique sec. De cette façon on évite l'échange cette réaction étant pratiquement nulle en milieu neutre. Le mélange réactionnel est ensuite filtré et le chlorure de sodium abondamment lavé à l'éther. Après évaporation du solvant on isole par chromatographie en couche mince à côté d'un autre produit le cyclopentanecarboxylate de méthyle avec un rendement moyen de 50 %.

RESULTATS ET DISCUSSION

Pour essayer de classer la réactivité des hydrogènes alphacétoniques dans la chloro-2 cyclohexanone nous nous sommes livrés à l'expérimentation suivante. Nous avons tout d'abord mis en contact la trideutério-2-6-6 chloro-2 cyclohexanone et le méthanol et nous avons dosé par spectrométrie de masse le deutérium dans la chloro-2 cyclohexanone récupérée : ce sont ces résultats qui sont rapportés dans le tableau IV. Sa lecture indique clairement qu'il n'y a pas d'échange entre le méthanol et la trideutério-2-6-6 chloro-2 cyclohexanone.

Nous avons d'autre part ajouté un excès de trideutério-2-6-6 chloro-2 cyclohexanone au mélange méthanol-méthylate de sodium dans la proportion une mole de trideutério-2-6-6 chloro-2 cyclohexanone pour une demi-mole de méthylate de sodium et nous avons dosé par spectrométrie de masse le deutérium dans la chloro-2 cyclohexanone récupérée qui n'a pas réagi. C'est la répartition du deutérium dans la trideutério-2-6-6 chloro-2 cyclohexanone de départ et dans la chloro-2 cyclohexanone récupérée qui est consignée dans le tableau V. Nous constatons donc la perte sensiblement quantitative d'un atome de deutérium par la trideutério-2-6-6 chloro-2 cyclohexanone avant qu'elle

Trideutério-2-6-6-chloro-2 cyclohexanone de départ	deutério-2-6-6-chloro-2 cyclohexanone récupérée
$\frac{135}{137} = 3,11$	$\frac{135}{137} = 3,11$
$\frac{135}{134} = 2,39$	$\frac{135}{134} = 2,30$
$\frac{135}{133} = 16,4$	$\frac{135}{133} = 16,0$
$\frac{135}{136} = 4,88$	$\frac{135}{136} = 4,86$

Tableau IV : Vérification du non échange du méthanol avec la trideutério-2-6-6-chloro-2-cyclohexanone de départ .

Trideutério-2-6-6-chloro-2 cyclohexanone de départ	deutério-chloro-2-cyclo- hexanone récupérée
Nondeutériée : 0	Nondeutériée : 0
Monodeutériée : 0,4 %	Monodeutériée : 10 %
Dideutériée : 6,6 %	Dideutériée : 81 %
Trideutériée : 93,0 %	Trideutériée : 9 %

Tableau V : Vérification de la perte d'un atome de deutérium par la trideutério-2-6-6-chloro-2-cyclohexanone, avant qu'elle ne se déshalogène (en présence d'un défaut de méthylate de sodium).

ne se déshalogène. Ce fait confirme donc que l'hydrogène porté par le carbone chloré est plus réactif que les autres hydrogènes alphacétoniques ; il nous amène donc à modifier les prévisions que nous avons consignées dans le tableau III et nous conduit à faire celles résumées dans le tableau VI où nous tenons compte de la perte ou du gain, avant qu'elle ne se déshalogène, d'un atome de deutérium par la chloro-2 cyclohexanone. Les tableaux III et VI représentent des prévisions extrêmes, les résultats expérimentaux devraient se situer entre ces deux cadres de prévision mais devraient toutefois être très proches des prévisions consignées dans le tableau VI.

Nous allons tout d'abord exposer et discuter les résultats concernant le cyclopentanecarboxylate de méthyle. L'étude de l'autre produit de la réaction sera exposée plus loin.

Le cyclopentanecarboxylate de méthyle a été identifié par son spectre infrarouge et son spectre de masse.

Spectre I.R. : $\nu_{\infty} = 1730 \text{ cm}^{-1}$ caractéristique du groupement ester et les deux pics à 1300 et 1050 cm^{-1} correspondant aux deux vibrations (asymétrique et symétrique) du groupement C-O-C.

Spectre de masse :

$$M = 128$$

$$100 (P + 1)/P = 7,88 \quad 100 (P + 2)/P = 0,76 \text{ Formule brute } C_7H_{12}O_2$$

D'autre part les gros signaux correspondent aux cassures caractéristiques d'un ester :

$$\begin{array}{ll} m/e = 31 & OCH_3 \\ m/e = 59 & O=C OCH_3 \end{array} \quad \begin{array}{ll} m/e = 97 & C_5H_9-C^+ = O \\ m/e = 69 & C_5H_9^+ \end{array}$$

Les résultats concernant la répartition des atomes de deutérium dans le cyclopentanecarboxylate de méthyle provenant de l'action du mélange méthanol deutérié-méthylate de sodium sur la chloro-2 cyclohexanone et de l'action du mélange méthanol-méthylate de sodium sur la trideutério-2-6-6-chloro-2 cyclohexanone sont consignés dans le tableau VII.

CONDITIONS MECANISME		
CETENIQUE		
SEMI BENZYLIQUE		
CYCLOPROPANOMIQUE		
INTERMEDIAIRE DELOCALISE		

Tableau VI : Prévisions en supposant une évolution partielle des espèces de départ, sur la répartition des atomes de deutérium dans le méthylcyclopentanecarboxylate obtenu dans les conditions précisées et selon les mécanismes indiqués.

Non deutérié : 0 Mono deutérié : 7,7% Di deutérié : 76,5% Tri deutérié : 15,8%	Non deutérié : 0 Mono deutérié : 90,6% Di deutérié : 9,4% Tri deutérié : 0

Tableau VII : Observations sur la répartition des atomes de deutérium dans le méthylcyclopentanecarboxylate obtenu dans les conditions précisées.

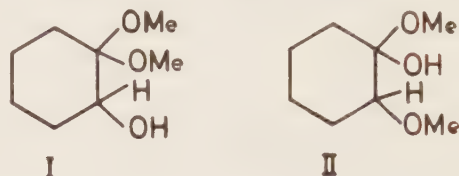
La comparaison de ce tableau avec le tableau VI et les remarques faites à son sujet indique clairement que la formation de cyclopentancarboxylate de méthyle procède par passage par un intermédiaire cyclopropanique. L'étude du produit parallèle de la réaction va nous permettre de dire si cette cyclopropanone fait partie d'un intermédiaire délocalisé ou pas.

L'identification du produit de la réaction parallèle a été réalisée par spectroscopie infrarouge et spectroscopie de R.M.N. (*).

- Du spectre infrarouge nous pouvons déduire la présence d'un groupement hydroxyle OH (3680 cm^{-1}) et la présence de groupements méthoxy.

- Le spectre de R.M.N. et la courbe d'intégration nous prouvent la présence de deux groupements CH_3 et de huit hydrogènes identiques correspondant au cycle hexanique.

Avec ces données nous avons donc le choix entre les deux structures I et II suivantes :



Pour trancher entre ces deux structures nous avons utilisé la classification des alcools proposée par CHAPMAN et KING [135]. Le spectre réalisé dans le diméthylsulfoxyde présente un doublet de $\tau = 5,70$ ($\delta = 4,30$) ; cet élément nous permet donc d'affirmer que le produit que nous avons obtenu est le produit I.

La répartition des atomes de deutérium dans ce produit est donnée dans le tableau VIII. Nous attribuons la formation de ce cétal diméthylque à l'ouverture par le méthanol du méthoxyépoxycyclohexane dont la formation dans la réaction de FAWORSKII a été signalée par de nombreux auteurs [54, 41, 42, 50]. (L'hydroxy acétal $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OCH}_3)$ a été récemment [134] obtenu quantitativement par action du mélange méthanol-méthylate de sodium sur l'isobutanol α chloré).

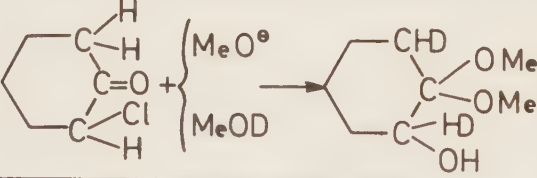
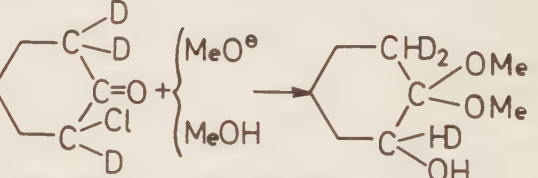
			
Non deutérié	: 38%	Non deutérié	: 20%
Mono deutérié	: 55,2%	Mono deutérié	: 23,6%
Di deutérié	: 5,5%	Di deutérié	: 51,7%
Tri deutérié	: 1,3%	Tri deutérié	: 4,7%

Tableau VIII : Observations sur la répartition des atomes de deutérium dans le diméthoxycyclohexanol obtenu dans les conditions précisées.

(*) Les spectres de RMN qui n'ont pas été réalisés au laboratoire ont été enregistrés à l'Institut des Substances Naturelles de Gif sur Yvette par Mme ALLAIS que nous remercions très vivement. Nous remercions également le Dr. P. LAZLO pour les fructueuses discussions que nous avons eues avec lui.

L'appareil utilisé est un Varian A60 le TMS étant utilisé comme référence interne.

La présence du diméthoxycyclohexanol à côté du cyclopentanecarboxylate de méthyle et l'absence de méthoxycyclohexanone est une première preuve que le schéma de FORT impliquant un intermédiaire commun pour les "produits neutres" et pour le produit de régression, n'est pas satisfaisant. La seconde preuve est donnée par la répartition des atomes de deutérium dans le diméthoxycyclohexanol qui n'est pas identique à celle du cyclopentanecarboxylate de méthyle. La répartition des atomes de deutérium dans le diméthoxycyclohexanol n'entraîne aucun commentaire particulier.

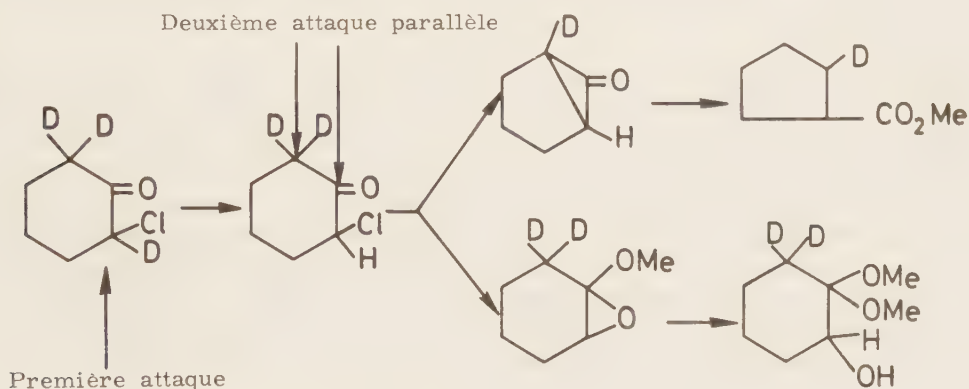
Remarque : Pour nous assurer que nous ne perdions pas de deutérium dans la séparation des produits résultant de la réaction de FAWORSKII nous nous sommes livrés à l'expérimentation suivante : nous avons prélevé du méthanol avant neutralisation du milieu réactionnel par distillation (trideutério-2-6-6 chloro-2 cyclohexanone + méthanol-méthylate de sodium) et déterminé son taux de deutérium par spectrométrie de masse. Nous avons comparé ce taux au taux prévisible à l'aide des données sur le cyclopentanecarboxylate de méthyle et le diméthoxycyclohexanol exposées précédemment. Nous obtenons les résultats suivants :

$$D/(D + H) \text{ prévisible} = 6,84 \% \quad D/(D + H) \text{ mesuré} = 6,80 \%$$

Nous ne perdons donc pas de deutérium dans la séparation des produits provenant de la réaction de FAWORSKII.

CONCLUSION

A la suite de cette étude complémentaire de celle de LOTFIELD (qui avait marqué au carbone 13 le carbone en α du carbonyle et le carbone du carbonyle) nous sommes conduits à formuler les conclusions que nous avons résumées dans le schéma ci-dessous :



La première attaque intense, se fait bien sur l'hydrogène porté par la carbone chloré mais cette première attaque est "bloquée" en ce sens qu'elle est suivie d'un simple remplacement du deutérium par un hydrogène et ne provoque pas la déshalogénéation. La deuxième attaque, plus modérée, qui se produit parallèlement sur le CH_2 et le carbonyle provoque la déshalogénéation dont découle la formation du cyclopentanecarboxylate de méthyle et du méthoxyépoxycyclohexane qui s'ouvre dans une dernière étape pour donner le diméthoxycyclohexanol.

PARTIE EXPERIMENTALE

Préparation de la tétradeutério-2-2-6-6-cyclohexanone

La tétradeutério-2-2-6-6-cyclohexanone a été préparée par échanges successifs avec l'eau lourde 99,7 % en présence de soude deutériée. Un mélange sensiblement stoechiométrique d'eau lourde et de cyclohexanone (léger excès d'eau lourde) en présence de soude deutériée (solution sensiblement N) est porté à reflux 24 heures. La cyclohexanone est ensuite extraite à l'éther après relargage des eaux et distillée. Elle est ensuite soumise à un nouvel échange semblable à celui précédemment décrit. Après quatre échanges nous avons obtenu de la cyclohexanone dont le taux en deutérium, déterminé par spectrométrie de masse, est de 95,7 %.

Préparation de la trideutério-2-6-6 chloro-2 cyclohexanone

La trideutério-2-6-6 chloro-2 cyclohexanone a été préparée selon la méthode de NEWMAN [54] en remplaçant l'eau légère par l'eau lourde. Nous avons fixé moins que la quantité théorique de chlore pour éviter la formation de dichlorocyclohexanone, et avons éliminé, par distillation, une tête importante ($Cl \% = 45$)(*). On obtient ainsi la trideutério-2-6-6 chloro-2 cyclohexanone dont le taux en chlore est de 99,5 % et le taux en deutérium 97,4 %.

Préparation du méthanol deutérié

Le méthanol deutérié a été préparé selon la technique décrite dans l'appendice page 53.

Réarrangement de FAWORSKII

15 g de chloro-2 cyclohexanone dilués dans 30 cc de méthanol anhydre sont ajoutés avec agitation dans du méthylate de sodium préparé à partir de 5 g de sodium (2 fois la quantité théorique) et 70 cc de méthanol anhydre ; une fois l'ajout terminé le mélange réactionnel est ramené à pH 7 par une solution éthérée d'acide chlorhydrique sec.

Le mélange réactionnel est ensuite filtré, le chlorure de sodium abondamment lavé à l'éther anhydre, puis le solvant est évaporé et le résidu séparé par chromatographie en couche mince.

Cette séparation a été réalisée sur alumine PROLABO neutre calibrée entre les modules AFNOR 18-23 en utilisant comme éluant un mélange constitué par 25 % d'éther anhydre et 75 % de benzène anhydre. On isole ainsi (avec un rendement moyen de 50 %) le cyclopentanecarboxylate de méthyle et le diméthoxycyclohexanol. La réaction est complète (on ne retrouve pas de chloro-2 cyclohexanone dans les produits résultant de la réaction).

Vérification de la non évolution des produits de la réaction de FAWORSKII au cours de leur séparation

On réalise la réaction de FAWORSKII de la manière précédemment décrite.

4,4988 g de sodium $\longrightarrow$ 0,1956 mole

49,4976 g de méthanol dans le ballon $\longrightarrow$ 1,5468 mole

24,000 g de méthanol dans l'ampoule $\longrightarrow$ 0,7500 mole

11,9917 g de trideutério-2-6-6 chloro-2 cyclohexanone $\longrightarrow$ 0,0885 mole

il reste dans le milieu : $(1,5468 + 0,7500) - 0,1956 = 2,1012$ mole de CH OH

On perd entre les deux produits cyclopentanecarboxylate de méthyle et diméthoxycyclohexanol 1,7450 atome de deutérium donc nous devons perdre :

$0,0885 \times 1,7450 = 0,1544$ atome de deutérium.

$D/(D + H)$ prévisible = $0,1544/(2,1012 + 0,1544) = 6,84 \%$

(*) Taux de chlore Cl % = 100 pour un atome de chlore par molécule de chloro-2-cyclohexanone.

On prélève CH_3OHD par chauffage à la calotte avant la neutralisation et on dose le deutérium par spectrométrie de masse.

$$\text{D}/(\text{D} + \text{H}) \text{ mesuré} = 6,80 \%$$

Le bon accord entre les deux valeurs de $\text{D}/(\text{D} + \text{H})$ sensiblement les mêmes aux erreurs d'expérience prèè prouve la non évolution des produits provenant de la réaction de FAWORSKII au cours de leur séparation.

Dépouillement des spectres de masse

Les spectres de masse ont été dépouillés en faisant les mêmes hypothèses "classiques" que celles exposées dans le chapitre I page 17 pour le dépouillement des spectres des mélanges d'acétones deutériées.

APPENDICE TECHNIQUE

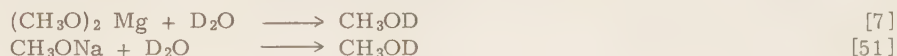
PRÉPARATION DES COMPOSÉS DEUTÉRIÉS EN CONTINU

Si les réactions d'échange^(*) entre les hydrogènes α -cétoniques, les hydrogènes portés par l'azote dans les amines ou celui de l'hydroxyle dans les alcools avec l'eau lourde sont connues depuis très longtemps, on ne trouve par contre dans la littérature, pour la préparation de ces composés deutériés que des procédés par échanges successifs ou par hydrolyse par l'eau lourde de combinaisons intermédiaires.

Pour préparer l'acétone deutériée la méthode préconisée par les "Organic syntheses with isotopes" [34] ne nécessite pas moins de vingt et un échanges successifs pour obtenir avec un rendement de 78 % par rapport à la cétone mise en oeuvre, (mais la quantité de D_2O utilisée est très importante : le rendement par rapport à D_2O n'excède pas 5 % avec en contre partie, il est vrai, d'importants lots d'eau lourde détitrée), de l'acétone deutériée dont le taux en deutérium est de 99,3 %.

La méthode généralement employée pour la préparation des alcools deutériés est l'hydrolyse de l'alcoolate ou d'une combinaison apparentée.

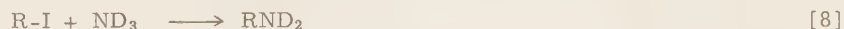
Pour préparer le méthanol deutérié on utilise par exemple les réactions :



et pour l'éthanol deutérié :



Les amines étaient préparées soit par échanges successifs avec l'eau lourde ou un alcool deutérié soit par ammonolyse du dérivé halogéné correspondant :

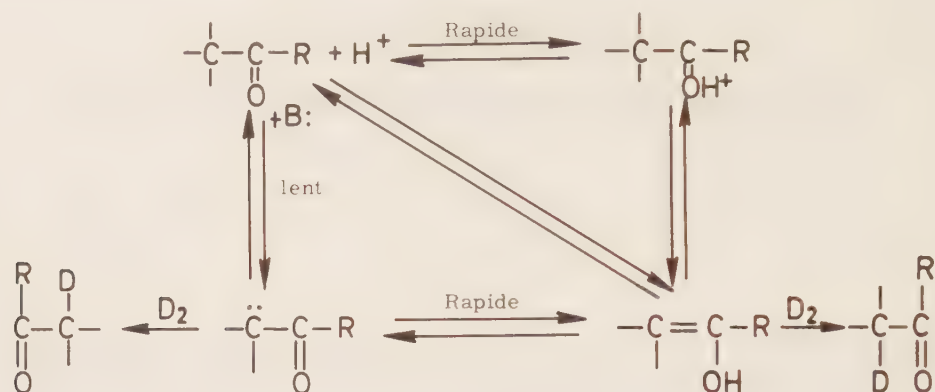


Notre objectif technique était de mettre au point une méthode permettant, à partir de trois molécules d'eau lourde, d'obtenir une molécule d'acétone hexadeutériée en un seul échange et d'étendre cette méthode d'échange stoechiométrique aux alcools et aux amines. L'idée directrice de ce travail était la mise au point d'un appareil à contre courant constitué par une colonne thermostatée dans laquelle le composé à deutérier serait vaporisé et échangerait avec le liquide deutériant descendant. Nous allons tout d'abord exposer la mise au point de cette méthode d'échange pour l'obtention de l'acétone hexadeutériée qui est un cas relativement difficile ; et ensuite comment nous avons étendu cette méthode à la préparation des alcools et amines deutériées.

Le problème de la deutération de l'acétone, et des cétones en général, n'est pas le même que celui de la deutération des amines ou des alcools : en effet, dans ces deux derniers cas il suffit pour obtenir la réaction d'échange de mettre en contact sans catalyseur l'eau lourde ou l'amine

(*) Ces réactions d'échange ont donné lieu à de nombreuses études dont les résultats ont été passés en revue en 1948 dans l'article de MIKLUKIN "Exchange reactions with hydrogen isotopes" [22] et en 1962 dans l'ouvrage de SHATENSHTEIN [124] "Isotopic exchange and the replacement of hydrogen in organic compounds" auxquels nous renvoyons le lecteur.

à deutérium alors que dans le cas des cétones il faut provoquer la mobilité des hydrogènes alpha cétoniques par catalyse acide ou basique, selon les processus réactionnels schématisés ci-dessous [96].



Nous devons donc déterminer des conditions de catalyse telles que la réaction d'échange soit rapide mais qui ne provoquent pas des réactions de condensation (cétolisation, aldolisation) ce qui entraînerait une forte baisse de rendement. C'est à cet effet que nous avons étudié quantitativement la réaction d'échange $\text{D}_2\text{O} + \text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$. Pour mener à bien cette étude nous avons utilisé le dosage du deutérium dans l'acétone par spectrométrie infrarouge exposé dans le premier chapitre. Cette étude quantitative est réalisée de la façon suivante : un mélange d'eau lourde et d'acétone en proportions connues est porté à reflux en présence d'un catalyseur acide ou basique (SO_4D_2 ou NaOD) et de petites fractions (100 mg) sont prélevées à intervalles de temps réguliers et dosées.

Cette façon de procéder ne nous permet pas d'établir avec précision la vitesse d'échange des hydrogènes α -cétoniques mais nous permet de connaître à l'équilibre la composition du mélange, de la comparer à la composition à un instant donné et d'étudier ainsi l'influence du catalyseur. Ces essais préalables ont donné entre autres les résultats que nous avons consignés dans le tableau suivant :

	Acide			Basique
N(a)	0,07	0,25	1,15	1,08
%(b)	1 %	2 %	19 %	97 %

(a) = Normalité de l'eau lourde

(b) = Comparaison en % du mélange à l'instant $t = 10$ minutes au mélange à l'équilibre (100 %).

La lecture de ce tableau confirme clairement que la réaction d'échange est beaucoup plus rapide en milieu basique qu'en milieu acide ; il nous faudra donc utiliser des conditions de catalyse basique. J. JULLIEN et A. NATTAGHE [96] ont montré que la vitesse de bromation basocatalysée de l'acétone et de la méthyléthylcétone croît linéairement avec la concentration en agent basique. INGOLD et WILSON [90] avaient au préalable étudié la vitesse de bromation basocatalysée de cétones optiquement actives ainsi que la vitesse d'échange isotopique et la vitesse de racémisation : ces auteurs pensent que ces trois vitesses doivent être identiques. Nous pouvons donc extrapoler les résultats de J. JULLIEN et A. NATTAGHE la vitesse d'échange étant pratiquement nulle en milieu neutre et espérer avec une eau sensiblement 2N en soude deutériée obtenir une réaction d'échange suffisamment rapide.

En possession de ces résultats nous avons dessiné et construit l'appareil dont les schémas sont donnés pages 55 et 56, ce dispositif comprend essentiellement en combinaison les éléments suivants :

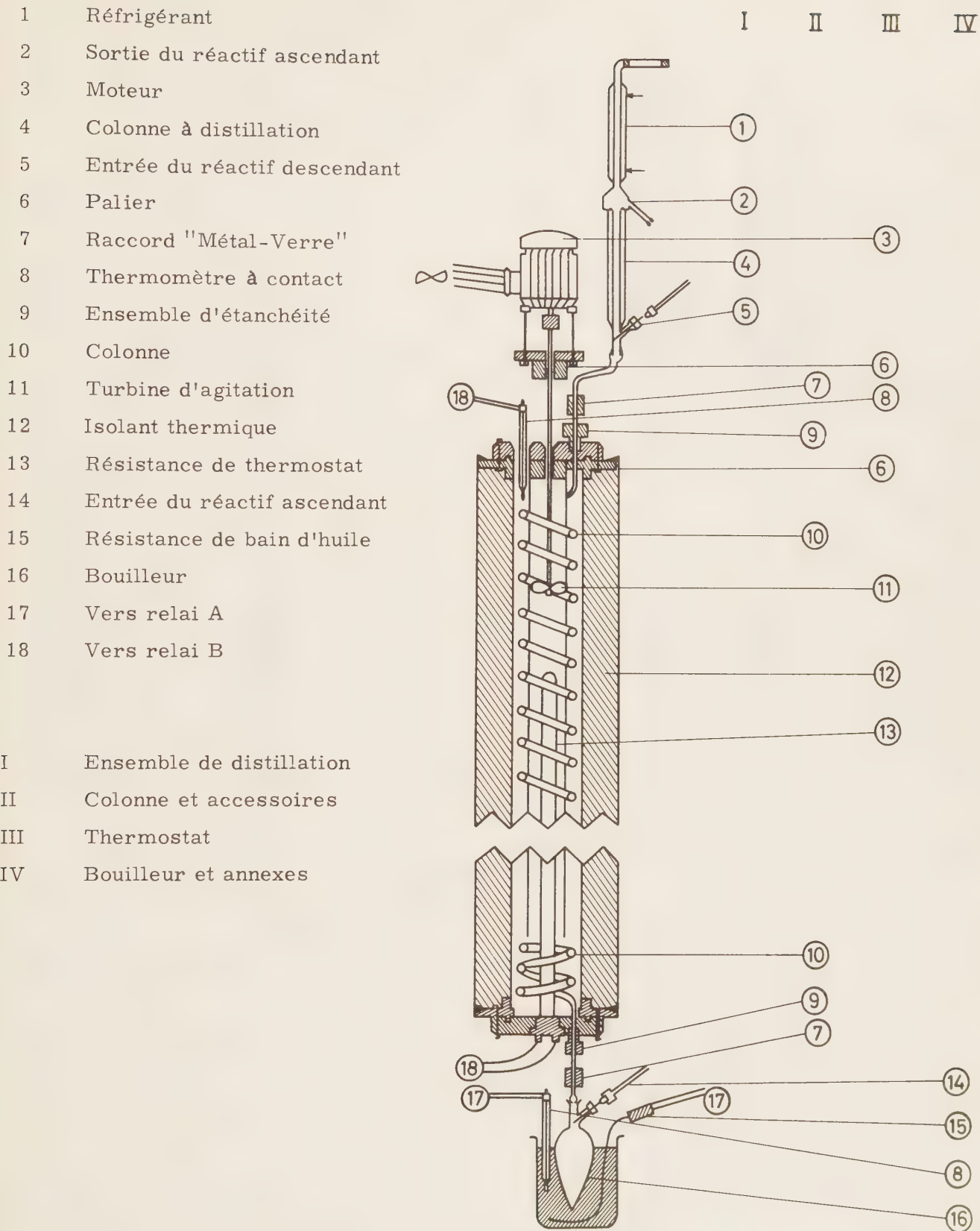


Schéma XVI : Dispositif d'échange H/D à contre courant pour la zone de température 50-200°.

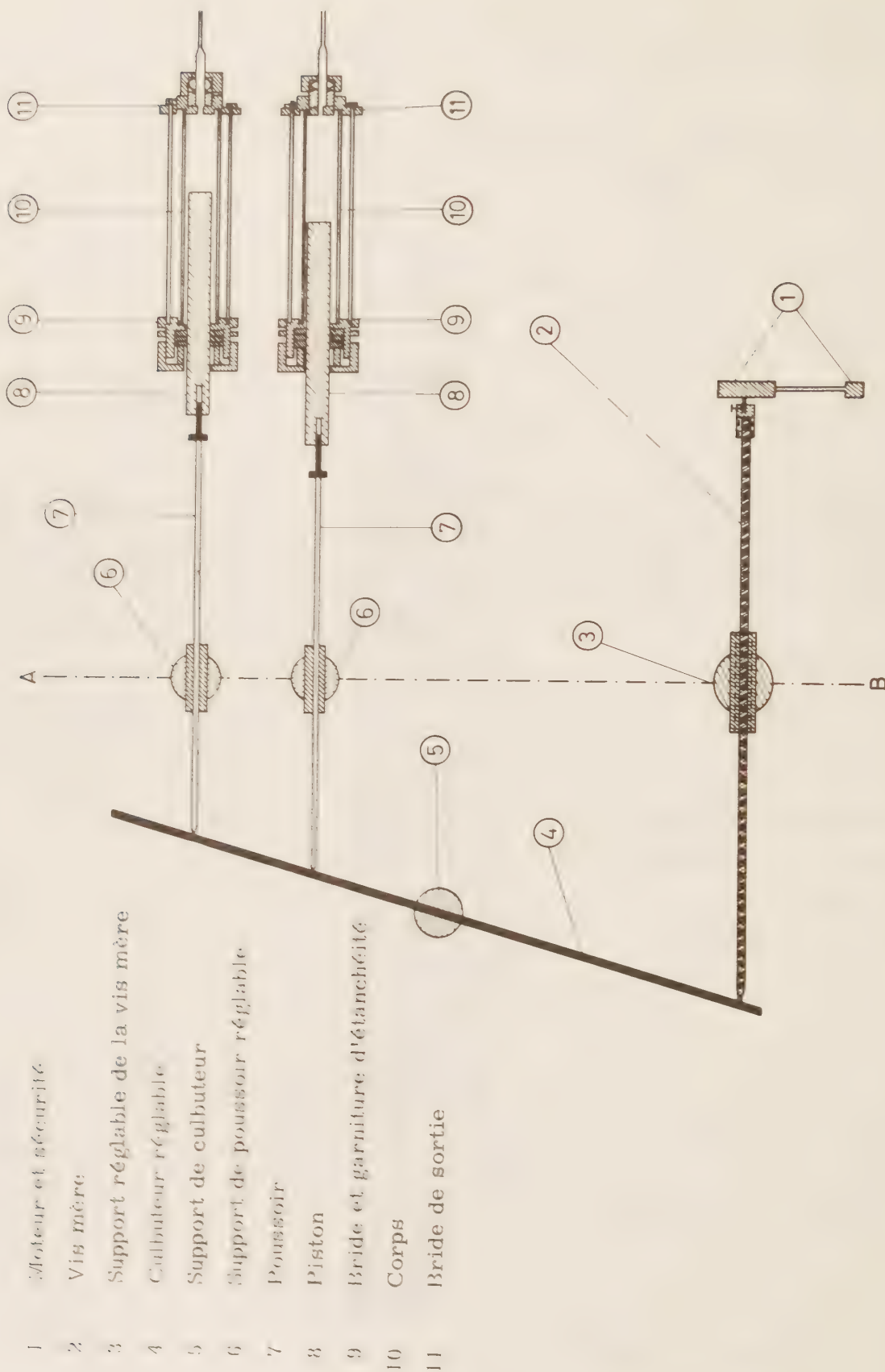


Schéma XVII : Contrôle d'alimentation.

- un ensemble de distillation (I)
- une colonne (II)
- un thermostat (III)
- un bouilleur (IV)
- un contrôle d'alimentation (V)

L'ensemble de distillation (I) est classique (colonne de rectification (4), réfrigérant-rétro-gradateur (1), collecte et sortie du réactif ascendant (2) ; il comporte également un raccord pour l'introduction du réactif descendant (5).

La colonne (II) est un tube métallique de section réduite (par exemple : $\varnothing$ 8-10 mm) et de longueur importante (par exemple : 20 m), disposé en spirale ascendante régulière autour de la chicane interne du thermostat ; elle traverse les parois supérieures et inférieures du thermostat, par l'intermédiaire de deux ensembles d'étanchéité (9) et se trouve raccordée à l'ensemble de distillation supérieur et au bouilleur inférieur par les raccords métal-verre appropriés (7).

Le thermostat (III) est constitué par une capacité cylindrique isolée thermiquement contenant une chicane interne en forme de tube concentrique à la capacité, ouverte à ses extrémités supérieures et inférieures. Dans l'axe de cette chicane sont disposés : à la partie supérieure une turbine de circulation (11) actionnée par un moteur (3) par l'intermédiaire d'un axe tournant dans les paliers (6) et permettant une bonne homogénéisation du fluide thermostatique ; à sa partie inférieure une résistance de chauffe du thermostat (13) est alimentée par l'intermédiaire d'un relai (18) sur les indications d'un thermomètre à contact (8).

Le bouilleur (IV) est constitué par un ballon (16) portant le raccord d'introduction du réactif ascendant (14) chauffé par l'intermédiaire d'un bain en relation avec l'ensemble habituel : résistance (15), thermomètre à contact (8), relai (17).

Le contrôle d'alimentation (V) (Schéma séparé) est constitué par deux injecteurs actionnés par deux poussoirs (7) sur lesquels agit un culbuteur (4) dont le déplacement résulte de l'action d'un moteur électrique synchrone à faible vitesse (1) auquel il est relié par une vis mère (2). Chacun des deux injecteurs correspond à un des deux réactifs ; les supports de vis mère (3) et de poussoir (6) sont réglables sur la droite AB si bien que les vitesses linéaires des poussoirs (et par conséquent les débits des injecteurs) sont réglables à volonté. Cet ensemble permet d'obtenir des débits et des rapports de débits de réactifs reproductibles à mieux que 1/1000 dans le domaine intéressant ; les incidents de fonctionnement particuliers aux faibles débits utilisés ici sont très rapidement détectés et supprimés. Les injecteurs eux-mêmes comprennent un piston (8) qui se déplace dans un corps d'injecteur (10) dont la bride d'entrée (9) comporte une garniture d'étanchéité traitée pour permettre un serrage progressif et contrôlé. La bride de sortie (11) est raccordée à l'entrée correspondante du réactif dans la colonne d'échange.

Le contrôle d'alimentation décrit ci-dessus est utilisable "en production" mais sa complexité n'est nécessaire qu'"en recherche d'optimisation" ; en production simple, un contrôle d'alimentation simplifié est suffisant : chaque injecteur est attaqué par une vis mère munie de son moteur et réalisée avec un pas tel que le débit voulu est atteint.

Avec cet appareil, en utilisant de l'eau lourde à 99,75 % sensiblement 2N en soude deutériée (excès de 5 % d'eau lourde par rapport aux quantités stœchiométriques) nous avons obtenu de l'acétone deutériée à mieux de 99,5 % en taux de deutérium avec un rendement de 85 % en acétone deutériées (acétone récupérée par rapport à acétone introduite).

Nous avons d'autre part obtenu (en utilisant les deux possibilités de l'appareil : agent deutériant ascendant ou descendant) les composés deutériés résumés dans le tableau IX. Ces exemples ont été choisis de façon à illustrer toutes les possibilités de l'appareil que nous avons mis au point et qui permet donc d'atteindre un très grand nombre d'alcools deutériés et d'amines deutériées en permettant de réaliser de façon stœchiométrique et quantitative les réactions d'échange suivantes : eau lourde-alcool, alcool deutérié-alcool, eau lourde-amine, alcool deutérié-amine, eau lourde-acétone.

En conclusion de cette appendice : nous pensons avoir apporté une méthode de préparation de composés deutériés nouvelle allégeant sensiblement le travail du chimiste et diminuant le temps d'obtention du composé deutérié d'un facteur pratiquement égal à 10 ; (une seule opération est nécessaire au lieu d'échanges successifs, la mise en marche de l'appareil nécessite une demi heure et le fait qu'il peut fonctionner sans surveillance libère le chimiste). D'autre part, cette méthode d'échange étant stœchiométrique permet une meilleure utilisation du deutérium et allège du même coup le prix de revient des composés deutériés.

Produit	Agent Deutériant	Température du Thermostat	Température du Bain d'huile	Rendement	Taux de Deutérium
Acétone	D ₂ O	90°	110°	85 %	99,6 %
Méthanol(*)	D ₂ O	90°	110°	90 %	99,6 %
Glycol éthylénique	D ₂ O	140°	180°	92 %	99,6 %
Alcool benzylique	D ₂ O	160°	180°	95 %	99,6 %
Alcool tertio amylique	C ₆ H ₅ CH ₂ OD	160°	180°	92 %	99,6 %
Isopropyl amine	D ₂ O	60°	90°	60 %(**)	99,6 %
Ethylène diamine	CH ₃ OD	90°	110°	90 %	99,6 %

Tableau IX : Différents composés deutériés obtenus par la méthode d'échange décrite dans cet appendice.

(*) La chromatographie de partition en phase vapeur nous permet d'affirmer la présence de moins de 0,1 % de D₂O. Le spectre I.R. du produit montre l'absence totale de bande OH (moins de 0,1 % de CH₃OH). (Le méthanol deutérié obtenu par la méthode classique en s'entourant apparemment de toutes les précautions (méthylate de magnésium + D₂O donne en I.R. une bande OH non négligeable (3 % de MeOH) ; de plus la chromatographie a permis de constater fréquemment la présence accidentelle - jusqu'à 8 %-d'eau). Ces résultats sont dus à Melle COSTES qui a testé la pureté du méthanol.

(**) Rendement faible dû à la non mise en place d'un réfrigérant efficace.

PARTIE EXPERIMENTALE

Nous avons décrit dans le chapitre I page 16 la purification de l'acétone et la préparation de la soude deutériée.

Le méthanol a été purifié par distillation sur sodium suivie d'une distillation sur magnésium.

L'alcool benzylique, l'alcool tertioamylque et le glycol éthylique ont été purifiés par distillation sur carbonate de sodium.

Les amines ont été purifiées par distillation sur potasse.

Mise en oeuvre de l'appareil

La mise en oeuvre du dispositif est simple : il suffit, après avoir réglé les températures du thermostat et du bouilleur à la valeur requise et après avoir placé les supports de poussoir et de vis-mère aux positions correspondantes aux débits et rapports de débits souhaités, de mettre en marche les injecteurs. La seule précaution, pour le démarrage d'une nouvelle opération ; est de déclencher l'injecteur du réactif deutériant le premier et d'attendre, pour déclencher l'injecteur du réactif à deutérier que le réactif deutériant atteigne sa sortie. L'appareil ne demande qu'une surveillance réduite : un contact réglable et des relais appropriés permettent d'arrêter un injecteur après la période de marche désirée ou de déclencher un deuxième injecteur (pour le fonctionnement continu) qui a été rempli pendant la marche du premier.

Lorsque le composé qui est deutérié est le plus volatil, il apparaît à la sortie supérieure de l'appareil ; sa pureté est identique à celle de son homologue hydrogéné avant deutération et il peut être utilisé sans traitement supplémentaire. Lorsque le composé qui est deutérié est le moins volatil, il est recueilli dans le bouilleur et il est alors nécessaire de lui faire subir une simple distillation pour l'avoir à une pureté satisfaisante.

Le lavage de la colonne est réalisé en créant des circulations ascendantes d'eau, d'alcool, éther. Le séchage est effectué en faisant circuler dans la colonne de l'azote sec à 100° pendant deux heures.

RÉSUMÉ ET CONCLUSION

Ce travail, qui est un effort vers une meilleure connaissance de la structure et de la réactivité des cétones, est également une contribution au développement d'une nouvelle méthode d'analyse conformationnelle basée sur l'étude des signaux infrarouges associés à la vibration C-D dans les composés monodeutériés.

Nous avons rendu plus accessible, par une méthode de deutération en continu la préparation et le maniement des substances deutériées pures. Nous indiquons une méthode nouvelle de préparation de composés monodeutériés et discutons comment l'analyse des massifs d'absorption infrarouge associés à la vibration C-D dans ces composés peut apporter des renseignements structurels. Par une étude détaillée de l'acétone monodeutériée nous avons d'autre part, essayé de suggérer l'importance des résultats qui peuvent être dégagés du traitement mathématique d'un modèle simple dont les limites ont été bien fixées. Nous avons également appliqué la substitution deutériée à l'étude d'un mécanisme type.

Dans le chapitre I après l'analyse et la discussion des différentes méthodes qui s'offraient à nous pour la détermination du taux de deutérium dans les acétones deutériées nous exposons la méthode que nous avons mise au point par spectrométrie infrarouge (≈ 100 mg d'échantillon, ≈ 15 minutes, précision $\pm 2\%$). L'étude de l'équilibrage des mélanges acétone hexadeutériée-acétone par spectrométrie de masse nous permet de conclure à une répartition sensiblement statistique des hydrogènes et deutériums α -cétoniques lorsqu'ils sont équivalents. Nous exposons ensuite comment nous avons utilisé ce résultat (répartition sensiblement statistique) pour mettre au point une technique de deutération partielle et contrôlée des cétones qui nous a permis d'atteindre les cétones monodeutériées que nous étudions par la suite.

Dans le chapitre II, après avoir exposé leur obtention, nous étudions les massifs d'absorption infrarouge associés à la vibration C-D d'une série de cétones monodeutériées. Le dédoublement des fréquences du vibreur C-D unique est un phénomène général ; nous discutons tout d'abord succinctement les différents facteurs qui ont été pris en considération pour rendre compte de ces dédoublements ; nous l'attribuons aux positions relatives de l'oxygène du carbonyle et de l'atome de deutérium, les deutériums "perturbés" par l'oxygène du carbonyle (c'est-à-dire proches de l'oxygène) vibrant à des fréquences plus élevées que les deutériums "non perturbés" (c'est-à-dire loin de l'oxygène). Ce modèle nous permet de rendre compte qualitativement des spectres (dans la zone $2100-2200\text{ cm}^{-1}$) des cétones suivantes : acétone, diéthylcétone, diisopropylcétone, acétophénone, phényléthylcétone, phénylisopropylcétone, camphre, cyclohexanone, cyclohexanedione 1-4, α -tétralone, cyclopentanone, α -indanone. Cette étude et l'examen des rares données de la littérature, nous amènent à la conclusion que la flexibilité et la mobilité des molécules est un phénomène général qui s'applique par exemple à l' α -indanone dans une certaine mesure. Dans la deuxième partie de ce chapitre nous étudions de façon détaillée l'acétone monodeutériée ; nous utilisons un modèle qui relie les fréquences des vibreurs C-D à la distance O-D (distance séparant l'atome d'oxygène et l'atome de deutérium) par une relation en $1/OD^3$; et introduit la notion de molécules également perturbées à côté de la notion de molécules également possibles ce qui est essentiel pour nos conclusions. Sur la base de ce modèle simple nous pouvons justifier la présence des deux pics d'absorption infrarouge associés à la vibration C-D quelle que soit l'hypothèse faite sur le comportement du groupement méthyle : libre rotation ou rotation "empêchée". Ce résultat indique que les seules données géométriques d'une molécule peuvent, dans certains cas, rendre compte du dédoublement des fréquences d'un vibreur unique.

Dans le chapitre III l'étude par spectrométrie de masse de la répartition des atomes de deutérium dans le cyclopentanecarboxylate de méthyle et le diméthoxycyclohexanol obtenus, soit par action du mélange méthanol-méthylate de sodium sur la trideutério-2-6-6 chloro-2 cyclohexanone,

soit par action du mélange méthanol deutérié méthylate de sodium sur la chloro-2 cyclohexanone nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

- l'hydrogène le plus réactif de la chloro-2 cyclohexanone est l'hydrogène porté par le carbone chloré.

- la formation du cyclopentanecarboxylate de méthyle procède par passage par un intermédiaire cyclopropanonique.

- la formation du diméthoxycyclohexanol provient de l'attaque du carbonyle par le méthylate de sodium, attaque qui se développe parallèlement à celle sur le CH_2 qui provoque la formation de l'intermédiaire cyclopropanonique.

Dans l'appendice technique nous décrivons la mise au point de l'appareil d'échange à contre courant qui permet de réaliser en continu de façon stoechiométrique et quantitative les réactions d'échanges suivantes : eau lourde - acétone, eau lourde - alcool, eau lourde - amine, alcool deutérié - alcool, alcool deutérié - amine.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] LAWPORTH A. - J. Chem. Soc., 1904, 30.
- [2] RICHARD G. - C.R. Acad. Sci., 1933, 197, 1432.
- [3] SKARRE O.K., DEMIDENKO S.G. et BROOSKII A.I. - Zhur. Fiz. Khim., 1937, 9, 152.
- [4] HAUSER C.R. et RENFROW W.B. - J. Amer. Chem. Soc., 1937, 59, 1823.
- [5] de SALAS E. et WILSON C.L. - J. Chem. Soc., 1938, 319.
- [6] TCHOUBAR B. et SACKUR O. - C.R. Acad. Sci., 1939, 208, 1020.
- [7] HOBDEN F.W., JOHNSTON E.F., WELDON L.P.F. et WILSON C.L. - J. Chem. Soc., 1939, 61.
- [8] FERNELIUS W.C. et BOWMAN G.W. - Chem. Rev. 1940, 26, 3.
- [9] HAMMETT L.P. - Physical Organic Chemistry. New York, 1940.
- [10] ADAMS R. et ADAMS E.W. - Organic syntheses. 1941, Coll. XI, 459.
- [11] HILL G.A. et FLOSDORF E.W. - Organic syntheses. 1941, Coll. XI, 462.
- [12] PITZER K.S. et GWINN W.D. - J. Chem. Phys., 1942, 10, 428.
- [13] DEMING W.E. - Statistical adjustment of data. John Wiley and Son, New York, 1943.
- [14] HERZBERG G. - Molecular spectra and molecular structure. D. Van Nostrand Company, London, 1944.
- [15] CHANG L. - Science, 1944, 100, 1301.
- [16] JONES E.W. et ORVILLE-THOMAS W.J. - J. Chem. Soc., 1944, 5853.
- [17] BUNN C.W. - Chemical cristallography. Oxford University Press, 1945.
- [18] PIRENNE M.H. - The diffraction of X rays and electrons by free molecules. Cambridge University Press, 1946.
- [19] WILSON O.W., NIER A.O.C. et REIMAN S.R. - Preparation and measurement of isotopic tracers. J.W. Edwards, Ann Arbor, Michigan, 1946.
- [20] LONDSALE K. - Crystals and X rays. London Bell, 1948.
- [21] BASTIANSEN O. et VIERVOLL H. - Acta Chem., Scandinavia, 1948, 2, 702.
- [22] MIKLUKIN G.P. - Uspekhi Khimii, 1948, 17, 663-691.
- [23] OOSTERHOFF J.L. - Thèse, Leiden, 1949.
- [24] BELL R.P. - Acid Base Catalysis. Clarendon Press, Oxford, 1949.
- [25] MOUSSERON M., JULLIEN J. et JOLCHINE Y. - Bull. Soc. Chim., France, 1950, 1209.
- [26] HALFORD J.O. - J. Chem. Phys., 1960, 18, 361 et 1051.
- [27] BEACH J.Y. - Ann. Rev. Phys. Chem., 1950, 1, 189.
- [28] WELTNER W. et PITZER K.S. - J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 2606.
- [29] BURKHARD O.G. et DENNISSON D.M. - Phys. Rev., 1951, 84, 408.

- [30] FRANCIS S.A. - J. Chem. Phys., 1951, 19, 942.
- [31] JOSIEN M.L. et CALAS R. - C.R. Acad. Sci., 1951, 247, 1641.
- [32] BOTHNER A.A. - J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 846.
- [33] FELKIN H. - Bull. Soc. Chim., France, 1951, 347.
- [34] CONDON F.E. - J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 4675.
- [35] LOTFIELD R.B. - J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 4707.
- [36] RAMSAY D.A. - J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 72.
- [37] SHINER V.J. - J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 5285.
- [38] LARNAUDIE M. - C.R. Acad. Sci., 1952, 154.
- [39] WIBERG E. et SCHMIDT M. - Z. Fur Naturf., 1952, 76, 59.
- [40] JONES R.N., RAMSAY D.A., HERLING F. et DOBRINER K. - J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 2828.
- [41] MOUSSERON M., JACQUIER R. et FONTAINE A. - Bull. Soc. Chim., France, 1952, 767.
- [42] STEVENS C.L. et FARKAS E. - J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 618.
- [43] PITZER K.S. et HOLLENGER J.L. - J. Amer. Chem. Soc., 1953, 75, 2219.
- [44] CHRISTOL S.J. et FIX D.D. - J. Amer. Chem. Soc., 1953, 75, 2647.
- [45] COREY E.J. - J. Amer. Chem. Soc., 1953, 75, 3297.
- [46] NOLIN B. et JONES R.N. - J. Amer. Chem. Soc., 1953, 75, 5626.
- [47] GORDY W., SMITH W.V. et TRAMBARULO R.F. - Microwave spectroscopy. Chapman and Hall, London, 1953.
- [48] INGOLD C.K. - Structure and mechanisms in Organic Chemistry. Cornell University Press, 1953.
- [49] COREY E.J. - Experientia, 1953, 9, 329.
- [50] LOTFIELD R.B. et SCHAAD L. - J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, 35.
- [51] HILL D.G., STEWART B., KANTOR S.W., JUDGE W.A. et HAUSER C.R. - J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, 5129.
- [52] HUCKEL W. - Theoretical principles of Organic Chemistry. Elsevier Publishing Company, London, 1955.
- [53] FAUCHE P. - Thèse Sciences, Montpellier, 1955.
- [54] NEWMAN M.S., FARBMAN M.D. et HISPER H. - Organic Syntheses, 1955, Coll. III, 188.
- [55] KENT R.E. et Mc ENAIN S.M. - Organic Syntheses, 1955, Coll. XIII, 490.
- [56] WILSON E.B., LIN C.L. et LIDE A.J. - J. Chem. Phys., 1955, 23, 136.
- [57] IVASH E.V., LI J.C.M. et PITZER K.S. - J. Chem. Phys., 1955, 23, 1814.
- [58] SMITH J.W. - Science Progr., 1955, 43, 660.
- [59] JULLIEN J., MOUSSERON M. et FAUCHE P. - Bull. Soc. Chim., France, 1956, 401.
- [60] JULLIEN J., MOUSSERON M. et FAUCHE P. - Bull. Soc. Chim., France, 1956, 408.
- [61] JULLIEN J. et LAMATY G. - Bull. Soc. Chim., France, 1956, 1348.
- [62] FELKIN H. - Bull. Soc. Chim., France, 1956, 1510.
- [63] JULLIEN J. et NATTAGHE A. - Bull. Soc. Chim., France, 1956, 1551.
- [64] LI J.C.M. et PITZER K.S. - J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, 1077.
- [65] ITOH T. - J. Phys. Soc. Japan, 1956, 11, 264.
- [66] KILB R.W. - Harvard University Thesis, 1956.
- [67] ROMERS C. et CREUTZBERG J.E.G. - Rec. Trav. Chim., 1956, 75, 531.

- [68] BARTON D.H.R., PAGE J.E. et SHOPEE C.W. - J. Chem. Soc., 1956, 331.
- [69] ALLSOP J.L., COLE A.R.H., WHITE D.E. et WILLIX R.L.S. - J. Chem. Soc., 1956, 4868.
- [70] LORD R.C. et MILLER F.A. - Appl. spectroscopy, 1956, 10, 115.
- [71] BELLAMY L.J., THOMAS L.C. et WILLIAMS R.L. - J. Chem. Soc., 1956, 3704.
- [72] COREY E.J., HOWEL M.C., BOSTON A., YOUNG R.L. et SNEEN R.A. - J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, 5036.
- [73] BRODSKII A.I. - Isotopenchemie, 1957.
- [74] JULLIEN J. et LAMATY G. - Bull. Soc. Chim., France, 1957, 626.
- [75] JULLIEN J. et NATTAGHE A. - Bull. Soc. Chim., France, 1957, 107.
- [76] DAVIES R.O. et LAMB J. - Quart. Rev. Chem. Soc. Lond., 1957, 11, 134.
- [77] HETCH K.T. et DENNISSON D.M. - J. Chem. Phys., 1957, 26, 31.
- [78] KILB R.W., LIN C.C. et WILSON E.B. Jr. - J. Chem. Phys., 1957, 26, 1695.
- [79] SWALEN J.D. et HERSCHBAG D.R. - J. Chem. Phys., 1957, 27, 100.
- [80] WILSON E.B. Jr. - Proc. Natl. Acad. Sci. U.S., 1957, 43, 816.
- [81] CUMMINS E.G. et PAGE J.E. - J. Chem. Soc., 1957, 3847.
- [82] JULLIEN J. et NATTAGHE A. - Bull. Soc. Chim., France, 1958, 149.
- [83] GRANGER R., JULLIEN J., NATTAGHE A. et NAU P. - Bull. Soc. Chim., France, 1958, 584.
- [84] CATALANO E. et PITZER K.S. - J. Phys. Chem., 1958, 62, 838.
- [85] MORINO Y. et KUCHITSU K. - J. Chem. Phys., 1958, 26, 175.
- [86] HERSCHBERG D.R. et SWALEN J.D. - J. Chem. Phys., 1958, 26, 671.
- [87] STREITWIESER A., JAGOW R.H., FAHEY R.C. et SUZUKI S. - J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, 2326.
- [88] KOZIMA K; et YAMANOUCHI Y. - J. Amer. Chem. Soc., 1958, 81, 4159.
- [89] JONES R.N. et ROBERTS G. - J. Amer. Chem. Soc., 1958, 81, 6121.
- [90] INGOLD C.K. et WILSON - C.L. - J. Chem. Soc., 1958, 2019.
- [91] BELLAMY L.J. - The Infra-red spectra of complex molecules. John Wiley and Sons, New York, 1958.
- [92] Tables of interatomic distances and configurations in molecules and ions. The Chemical Society, London, 1958.
- [93] LEICHNAM J.P. - Rapport interne non diffusé.
- [94] CECCALDI M. - VI Colloque international de Spectroscopie, Paris, 1959.
- [95] ANGEL L.C., KRUEGER P.J., LAUZON R., LEITCH J.C., NOACK K., SMITH J.D. et JONES R.N. - Spectrochimica Acta III, 1959, 926.
- [96] NATTAGHE A. - Thèse Science, Montpellier, 1959.
- [97] LAMATY G. - Thèse Science, Montpellier, 1959.
- [98] DANTI A. et WOOD J.L. - J. Chem. Phys., 1959, 30, 582.
- [99] HERSCHBAG D.R. - J. Chem. Phys., 1959, 31, 91.
- [100] LIN C.C. et SWALEN J.D. - Rev. Modern. Phys. 1959, 31, 841.
- [101] BROWNSTEIN S. - Chem. Rev., 1959, 59, 463.
- [102] ANDREW E.R. - Nuclear magnetic resonance. University Press, 1959.
- [103] ROBERTS J.D. - Nuclear magnetic resonance. Mac Graw Hill, New York, 1959.

- [104] POPLE J.A., SCHNEIDER W.G. et BERNSTEIN H.J. - Can. J. Chem., 1959, 35, 65.
- [105] JACKMAN L.M. - Applications of N.M.R. Spectroscopy in Organic Chemistry. Pergamon Press, London, 1959.
- [106] SWALEN J.D. et COSTAIN C.C. - J. Chem. Phys., 1959, 31, 1562.
- [107] BRUTCHER F.V., ROBERTS T., BARR S.J. et PEARSON N. - J. Amer. Chem. Soc., 1959, 81, 4915.
- [108] CLARKE R.L. et MARTINI C.M. - J. Amer. Chem. Soc., 1959, 81, 5716.
- [109] ELIEL E.L. et HABER R.G. - J. Org. Chem., 1959, 24, 143.
- [110] ALLSOP J.L., COLE A.R.H., MULLER G.T.A., THORTON D.W. et WILLIX R.L.S. - J. Chem. Soc., 1959, 1218.
- [111] ALLSOP J.L., COLE A.R.H., JEFFERIS P.R. et MULLER G.T.A. - J. Chem. Soc., 1959, 1222.
- [112] HUCKEL W. et RAID Y. - Ann., 1960, 637, 33.
- [113] ALLINGER N.L., ALLINGER J., FREIBERG L., CZAJA R.F. et LEBEL N.A. - J. Amer. Chem. Soc., 1960, 82, 5876.
- [114] ALLINGER N.L. et FREIBERG A. - J. Amer. Chem. Soc., 1961, 83, 5028.
- [115] ARNAUD P. - Bull. Soc. Chim., France, 1961, 1037.
- [116] KUMIRA M. et KURITA Y. - J. Chem. Soc., Japan, 1961, 72, 396.
- [117] JAMBON C. - Thèse Sciences, Paris, 1962.
- [118] NAKANISHI K. - Infrared absorption spectroscopy. Holden Day, Inc., San Francisco, 1962.
- [119] ELIEL E.L. - Stereochemistry of carbon compounds. Mac Graw Hill Book Company Inc., London, 1962.
- [120] NACHOD F.C. et PHILLIPS W.D. - Determination of Organic Structures by Physical Methods. Academic Press, New York, 1962.
- [121] TANAKA C. - J. Chem. Soc., Japan, 1962, 83, 661.
- [122] BEARD C., DJERASSI C., ELLIOT T. et TAO R.C.C. - J. Amer. Chem. Soc., 1962, 84, 874.
- [123] FORT A.W. - J. Amer. Chem. Soc., 1962, 84, 2620.
- [124] SHATENSHTEIN A.I. - Isotopic Exchange and the replacement of hydrogen in organic compounds. Consultants Bureau, New York, 1962.
- [125] SHIPMAN J.J., FOLT V.L. et KRIMM S. - Spectrochimica Acta, 1962, 1603, 18.
- [126] de la MARE P.B.D. et KLYNE W. - Progress in Stereochemistry. VIII Butterworths, London, 1962.
- [127] HUCKEL W. - Bull. Soc. Chim., France, 1963, 1.
- [128] LEICHTNAM J.P. - Communication privée, 1963.
- [129] RAO C.N.R. - Chemical applications of infrared spectroscopy. Academic Press, New York, 1963.
- [130] HOUSE H.O. et KRAMAR V. - J. Org. Chem., 1963, 28, 3362.
- [131] SALAUN J. et CONIA J.M. - Bull. Soc. Chim., France, 1964, 450.
- [132] SZYMANSKI H.A. - Theory and practice of infrared spectroscopy. Plenum Press, New York, 1964.
- [133] OUANNES C. - Thèses Sciences, Paris, 1964.
- [134] KIRMANN A. et DRUESNE F. - Bull. Soc. Chim., France, 1964, 1098.
- [135] CHAPMAN O.L. et KING R.W. - J. Amer. Chem. Soc., 1964, 86, 1256.
- [136] GOUNELLE Y. et JULLIEN J. - Résultats inédits, 1965.

[137] JULLIEN J. et PAILLOUS A. - Bull. Soc. Chim., France, 1965, 2236.

[138] FOSTER P.D., RAO W.M. et CURL R.F. - J. Amer. Chem. Soc., 1965, 87, 1064.

Manuscrit reçu le 21.12.65

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	5
CHAPITRE I :	
SUR UNE TECHNIQUE DE DEUTERATION PARTIELLE DES CETONES LA DETERMINATION DU TAUX DE DEUTERIUM ET L'EQUILIBRATION DES ACETONES DEUTERIEES	7
- Sur le dosage du deutérium dans les acétones deutériées.....	7
- Evolution des mélanges acétone-acétone hexadeutériée.....	10
- Technique de deutération partielle et contrôlée des cétones.....	14
- Partie expérimentale.....	16
CHAPITRE II :	
CORRELATIONS EMPIRIQUES ENTRE STRUCTURE MOLECULAIRE ET ABSORPTION INFRAROUGE DANS LA REGION 2100-2200 cm^{-1} POUR UNE SERIE DE CETONES MONODEUTERIEES.....	19
- Technique et appareillage	19
- Discussion	21
- Etude détaillée de l'acétone monodeutériée	26
- Annexe : Détail des calculs	37
- Partie expérimentale.....	41
CHAPITRE III :	
CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA REACTION DE FAWORSKII A PARTIR DE COMPOSES DEUTERIES.....	43
- Introduction	43
- Position du problème	43
- Expérimentation	44
- Résultats et discussion.....	45
- Conclusion	49
- Partie expérimentale.....	50

	Pages
APPENDICE TECHNIQUE :	
PREPARATION DES COMPOSES DEUTERIES EN CONTINU	53
- Partie expérimentale	59
RESUME ET CONCLUSION	61
BIBLIOGRAPHIE	63

LISTE DES TABLEAUX ET SCHÉMAS

Tableau I : Massifs d'absorption infrarouge dans la zone 2010-2340 cm^{-1} , fréquences et longueurs d'ondes, des cétones monodeutériées étudiées.

Tableau II : Description des populations de molécules d'acétone, contenues dans une mole, dans diverses hypothèses simplifiées de rotation.

Tableau III : Prévisions, en supposant les espèces de départ stables, sur la répartition des atomes de deutérium dans le cyclopentanecarboxylate de méthyle obtenu dans les conditions précisées et selon les mécanismes indiqués.

Tableau IV : Vérification du non échange du méthanol avec la trideutério-2-6-6 chloro-2 cyclohexanone de départ.

Tableau V : Vérification de la perte d'un atome de deutérium par la trideutério 2-6-6 chloro-2 cyclohexanone avant qu'elle ne se déshalogène.

Tableau VI : Prévisions en supposant une évolution partielle des espèces de départ sur la répartition des atomes de deutérium dans le cyclopentanecarboxylate de méthyle obtenu dans les conditions précisées et selon les mécanismes indiqués.

Tableau VII : Observations sur la répartition des atomes de deutérium dans le cyclopentanecarboxylate de méthyle obtenu dans les conditions précisées.

Tableau VIII : Observations sur la répartition des atomes de deutérium dans le diméthoxycyclohexanol obtenu dans les conditions précisées.

Tableau IX : Différents composés deutériés obtenus par la méthode d'échange décrite dans cet appendice.

Schéma I : Massifs d'absorption infrarouge dans la zone de fréquence 1800-3000 cm^{-1} de mélanges d'acétones deutériées à des taux différents de deutérium après équilibration.

Schéma II : Courbe d'étalonnage pour la détermination du taux de deutérium des acétones deutériées par spectroscopie infrarouge.

Schéma III : Massifs d'absorption infrarouge associés aux vibrations C-H et C-D d'acétones à 44,2 % de deutérium.

Schéma IV : Evolution des spectres de masse des mélanges d'acétones deutériées en fonction du temps dans l'équilibration du mélange $\text{CD}_3\text{-CO-CD}_3 + \text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$ dans le cas où $\text{D/H} = 0,939$.

Schéma V : Variation des concentrations des différentes espèces en fonction du temps lors de l'équilibration du mélange $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3 + \text{CD}_3\text{-CO-CD}_3$ dans le cas où $\text{D/H} = 0,939$.

Schéma VI : Effet de la compensation par la cétone hydrogénée dans le cas de la cyclohexanone.

Schéma VII : A - Massif d'absorption infrarouge associé à la vibration C-H de l'acétone "monohydrogénée".

B - Massif d'absorption infrarouge associé à la vibration C-D de l'acétone "monodeutériée".

Schéma VIII : Représentation graphique de $v = f(\alpha) = 2152,4 + 1130 (8,91 - 2,17 \cos \alpha)^{3/2}$.

Schéma IX : Représentation graphique de $P = k \alpha$.

Schéma X : Représentation graphique de $dP/dv = f(v)$.

Schéma XI : Spectre "calculé" dans l'hypothèse de la libre rotation.

Schéma XII : Spectre "calculé" dans l'hypothèse d'une rotation "empêchée" (méthyle gros).

Schéma XIII : Spectre "calculé" dans l'hypothèse d'une rotation "empêchée" ("oxygène gros").

Schéma XIV : Spectre "calculé" dans l'hypothèse d'une rotation "gênée" ("Méthyle gros").

Schéma XV : Spectre "calculé" dans l'hypothèse d'une rotation "gênée" ("Oxygène gros").

Schéma XVI : Dispositif d'échange H/D à contre courant pour la zone de température 50-200°.

Schéma XVII : Contrôle d'alimentation.

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Vu et approuvé :
Orsay, le 14 décembre 1965
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
J. BERGERARD

Vu
et Permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie
de Paris,
Jean ROCHE

